

Über eine neue Synthese
zur Darstellung von Metall- π -Komplexen
mit Aromaten und Olefinen

Jörn Müller

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548301_0054

Über eine neue Synthese zur Darstellung von Metall- π -Komplexen
mit Aromaten und Olefinen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Jörn Müller
aus
Küstrin

1964

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E.O. Fischer
 2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon Wiberg
- Tag der mündlichen Prüfung: **27.5.64**

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1962 bis Dezember 1963 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München im Arbeitskreis von Prof. Dr. E.O. Fischer angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer, möchte ich für seine vielen wertvollen Anregungen, für die fortwährende persönliche Förderung und Unterstützung, insbesondere aber für die menschlich so angenehm gestaltete Art der Zusammenarbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon Wiberg, bin ich für die Gewährung von Institutsmitteln zu großem Dank verbunden.

Meinen tiefen Dank möchte ich hier auch der Thyssen-Stiftung für die Gewährung eines wertvollen Stipendiums ausdrücken.

Schließlich gilt mein herzlicher Dank all denen, die u.a. durch die Aufnahme von Spektren und die Durchführung der Mikroanalysen ihr Teil zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Herrn A.Ochs danke ich besonders für die rasche und sachkundige Ausführung zahlreicher Glasbläserarbeiten.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	3
I. Die Grignard-Methode zur Darstellung von π -Komplexen	3
1. Vorbemerkungen	3
2. Wahl der Reaktionsbedingungen	3
3. Zum Mechanismus der Komplexbildungs-Reaktion	5
II. Cyclohexadien-(1,3)-Komplexe	10
1. Darstellung	10
a. Benzol-cyclohexadien-(1,3)-eisen(0)	11
b. Benzol-cyclohexadien-(1,3)-ruthenium(0)	12
c. Benzol-cyclohexadien-(1,3)-osmium(0)	12
2. Eigenschaften und Strukturaufklärung	13
3. Versuche zur Darstellung weiterer Cyclohexadien-Komplexe ..	16
III. Komplexe mit siebengliedrigen cyclischen Olefinen	16
1. Cycloheptatrien-chrom-cyclopentadienyl	17
2. Cycloheptatrien-(1,3,5)-eisen(0)-cycloheptadien-(1,3)	19
IV. Komplexe mit achthgliedrigen cyclischen Olefinen	21
1. Vorbemerkungen	21
2. Versuche zur Darstellung von Achtring- π -Komplexen der 8.Nebengruppe	21
a. Umsetzung mit Cyclooctatetraen	21
b. Cyclooctatrien-(1,3,5)-metall-cyclooctadien-(1,5)-Komplexe ..	22
3. Versuche zur Darstellung von Achtring- π -Komplexen der 6.Nebengruppe	26
a. Cyclooctatrien-(1,3,5)-chrom(I)-cyclopentadienyl	26
b. Umsetzungen mit CrCl_3 , MoCl_5 und WCl_6	27
V. Azulenkomplexe	27
1. Vorbemerkungen	27
2. Azulenium-chrom(0)-azuleniat	28
3. Di-azulen-eisen(0)	30
VI. Zur Frage der Existenz des Di-borazol-chroms	32

	Seite
C. Präparativer Teil	35
I. Darstellung einiger Ausgangsmaterialien	35
1. Isopropylbromid	35
2. Cycloheptadien-(1.3)	35
3. Cyclooctatrien-(1.3.5)	35
II. Darstellung der π -Komplexe	36
1. $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	36
2. $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_6\text{H}_8$ -(1.3)	37
3. $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_6\text{H}_8$ -(1.3)	37
4. $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsC}_6\text{H}_8$ -(1.3)	38
5. $\text{C}_7\text{H}_8\text{CrC}_5\text{H}_5$	39
6. $[\text{C}_7\text{H}_7\text{CrC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$	39
7. $\text{C}_7\text{H}_8\text{FeC}_7\text{H}_{10}$ -(1.3)	39
8. C_8H_{10} -(1.3.5)-Fe- C_8H_{12} -(1.5)	40
9. C_8H_{10} -(1.3.5)-Ru- C_8H_{12} -(1.5)	40
10. $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_8\text{H}_{10}$ -(1.3.5)	41
11. Azulenium-chrom(0)-azuleniat	41
12. Hydrierung des $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$	41
13. $[\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}]\text{PF}_6$	42
14. $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2$	42
15. Hydrierung des $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2$	43
16. Spektren	43
D. Zusammenfassung	44
E. Literaturverzeichnis	47

A. Einleitung

Der in den letzten Jahren stark ausgeweitete Bereich der Metall- π -Komplexe zählt heute in struktureller und bindungsschemischer Hinsicht zu den interessantesten und lebendigsten Teilgebieten der anorganischen Chemie. π -Komplexe entstehen durch Aufnahme von π -Elektronensystemen meist organischer Liganden in freie Orbitale von Übergangsmetallatomen unter Erzielung einer zumindest angenäherten Edelgaskonfiguration des Zentralmetalls, die zugleich das wesentlichste Triebmoment zur Bildung darstellt. Von einer großen Fülle von ungesättigten Verbindungen sind derartige Komplexe heute schon bekannt; etwa folgende Liganden kommen in Frage:

- a) Aromatische Systeme wie Benzol, kondensierte Aromaten, einige Heterocyclen, das Cyclopentadienyl-Anion und das Tropylium-Kation.
- b) Geradkettige oder cyclische Mono- bzw. Oligoolefine wie Äthylen, Butadien, Cyclohexadien, Cyclooctatetraen usw.
- c) π -Systeme, die in freiem Zustande nicht existenzfähig oder sehr instabil sind, wie Cyclobutadien, Cyclopentadienon, das Cyclohexadienyl- und Cycloheptadienyl-Anion sowie schließlich einige Allylverbindungen.

Die Darstellung des ersten π -Komplexes fällt schon in das Jahr 1827, als ZEISE die Verbindung $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isolieren konnte ¹. Die Weiterentwicklung des Gebietes verlief lange Zeit nur sehr zögernd; insbesondere blieb die Frage nach der Natur der koordinativen Bindung im neuen Komplextyp unbeantwortet. Erst im Jahre 1951 konnte DEWAR auf der Basis der MO-Theorie eine befriedigende Deutung der Bindungsverhältnisse geben ². Diese theoretische Fundierung des Gebietes sowie die Entdeckung des Ferrocens ³ und des Di-benzol-chroms ⁴ waren der Anlaß zu einer seit 1951 stürmisch verlaufenden Ausweitung der π -Komplexchemie. Sie ist auch heute noch keineswegs abgeschlossen, wie der unverändert exponentielle Anstieg der Zahl jährlicher Veröffentlichungen lehrt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit der Darstellung und den Eigenschaften neuer Komplexverbindungen von Metallen der 6. und 8. Nebengruppe mit cyclischen Oligoolefinen. Dabei wurde besonderer Wert auf die Möglichkeit zur Darstellung "reiner" Olefinkomplexe gelegt, d.h. von Verbindungen, die neben ungeladenen olefinischen Liganden keinerlei stabilisierende Gruppen wie CO , PR_3 , C_5H_5^- oder Aromaten mehr tragen. Aufgrund der erwartungsgemäß hohen Empfindlichkeit derartiger Komplexe und der Ermangelung geeigneter

präparativer Verfahren waren bislang erst wenige derartige Beispiele bekannt. Zu erwähnen sind hier die Arbeiten von WILKE ⁵, dem die Darstellung reiner Olefinkomplexe des Nickels mit Cyclododekatrien, Cyclooctadien-(1.5) und Cyclooctatetraen gelang. Bei den Komplexen vom Typ des Bis-acrylnitril-nickels, isoliert von SCHRAUZER u. Mitarb. ⁶, muß man schon wieder eine Stabilisierung ausgehend von der funktionellen Gruppe am olefinischen Liganden in Rechnung ziehen.

Die Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen neuen Olefinkomplexe wurde ermöglicht durch die Auffindung eines präparativen Verfahrens, das auch einen Weg in die Chemie reiner Olefinkomplexe eröffnete und über das in der Folge berichtet sei.

B. Allgemeiner Teil

I. Die Grignard-Methode zur Darstellung von Metall- π -Komplexen

1. Vorbemerkungen

Den Ausgangspunkt zur vorliegenden Arbeit stellte eine Beobachtung von P.KUZEL dar⁷. Auf der Suche nach dem Tris-cyclohexadien-chrom(0) setzte er wasserfreies Chrom(III)-chlorid in Diäthyläther in Gegenwart von Cyclohexadien-(1.3) mit Äthylgrignardreagens um. Dabei ging das Halogenid unter längere Zeit anhaltender Gasentwicklung in Lösung. Nach hydrolytischer Aufarbeitung des braunen Reaktionsgemisches konnte auch ein Komplex isoliert werden, der jedoch nicht den gesuchten Olefinkomplex, sondern Di-benzol-chrom(0) darstellte. Es war bereits bekannt, daß sich Chromalkylverbindungen unter Abspaltung der Alkylreste zersetzen, wobei Reduktion des Übergangsmetalls unter relativ milden Bedingungen erfolgt, die offenbar über sehr reaktive Zwischenstufen bis zum ungeladenen Metall führen kann. Neben der Reduktion hatte hier also auch eine Auflagerung des Cyclohexadiens und Dehydrierung des Olefins unter Bildung des sehr stabilen Di-aromaten-Komplexes stattgefunden.

Es war nun die Aufgabe gestellt, die präparativen Möglichkeiten des Systems Metallhalogenid/Grignard/Olefin/Äther zur Darstellung von Olefinkomplexen näher zu untersuchen und evtl. auftretende Hinweise auf den Mechanismus der Komplexbildung in diesem recht komplizierten System auszuwerten.

2. Wahl der Reaktionsbedingungen

Zur Erzielung maximaler Ausbeuten wurden am Beispiel der neuen Di-benzol-chrom-Synthese die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Reaktion näher untersucht. Einige Ergebnisse seien in Tabelle I vorangestellt.

Tabelle I

Lösungsmittel	Rk.zeit Std.	Temp. °C	Bestrahlung	Ausbeute %
Diäthyläther	2.5	0	---	1.5
"	2.5	35	---	3.4
"	5.5	35	---	5.8
"	5.5	35	UV(Jenaer Glas)	11.4
"	5.5	35	UV(Quarz)	15.8
Tetrahydrofuran	5.5	40	---	0.8
"	5.5	40	UV(Quarz)	4.1

Die Konzentrationen der Reaktionspartner waren in allen Versuchen die gleichen. Allgemein erwies sich eine Reaktionszeit von etwa 5 Stunden als ausreichend; nach dieser Zeit ist auch die Gasentwicklung weitgehend zum Stillstand gekommen. Der sich günstig auswirkenden Temperaturerhöhung ist naturgemäß durch die Wahl des Solvens eine Grenze gesetzt. Aus der Tabelle geht hervor, daß Diäthyläther wesentlich besser geeignet ist als Tetrahydrofuran. In Anisol erfolgt überhaupt keine Reaktion, CrCl_3 bleibt darin unangegriffen. Einen wichtigen Faktor zur Steigerung der Ausbeute stellt die Bestrahlung mit dem UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe dar. Beim Arbeiten in Kolben aus Jenaer Glas, das nur den längerwelligen Teil der Strahlung durchläßt, ließ sich ein Ausbeuteanstieg um das Doppelte, bei Verwendung von Quarzgeräten sogar um das Dreifache verzeichnen.

Ferner besteht eine Abhängigkeit der Ausbeute sowohl von der Art als auch von der Menge an Grignardreagens, wie aus Tabelle II hervorgeht. Die Abhängigkeit von der Natur des Alkylrestes zeigt sich noch deutlicher am später zu besprechenden Beispiel der Synthese des Benzol-cyclohexadien-eisen(0), $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_6\text{H}_6$, das hier vorweggenommen sei (Tabelle III).

Tabelle II

Grignard-reagens	Mol Grignard Mol CrCl_3	Ausbeute %
CH_3MgI	12	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	3	3.6
"	6	10.2
"	12	16.0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	12	16.2
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	12	18.5
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	12	20.4

Tabelle III

Grignard-reagens	Ausbeute %
CH_3MgI	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	1.5
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	14.0
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	38.0

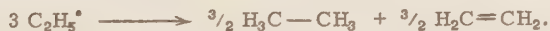
Die Verwendung von *i*-Propylgrignard ist also in jedem Falle vorzuziehen. Ferner ist ersichtlich, daß durch einen großen Überschuß an Grignardreagens die Ausbeute eine sehr beträchtliche Steigerung erfährt.

3. Zum Mechanismus der Komplexbildungs-Reaktion

Der Primärschritt besteht zweifellos in der Bildung einer Chromalkylverbindung, die durch koordinativ gebundene Äthermoleküle stabilisiert ist und als $R_3Cr \cdot 3 \text{ Äther}$ vorliegen dürfte unter Erfüllung der Koordinationszahl 6 des dreiwertigen Chroms. Die Basizität des Äthers ist offenbar für die Stabilität der Chromalkylverbindung wesentlich, d.h. Basizität und Nucleophilität der Äther gegenüber Chrom laufen hier parallel. Die geringe Basizität des Anisols z.B. läßt gar keine Reaktion zu. Im viel stärker basischen THF dagegen ist die Bildungstendenz der σ -Verbindung recht groß, die Zerfallsgeschwindigkeit demgegenüber gering. H.H.ZEISS gelang sogar die Darstellung des $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3 \text{ THF}$ in Substanz⁸; die entsprechenden Alkylverbindungen lassen sich allerdings nur in Lösung handhaben. Diäthyläther nimmt eine Mittelstellung ein: ausreichende Bildungstendenz und genügend große Zerfallsgeschwindigkeit der Chromalkylverbindungen. Mit zunehmender Größe und Verzweigung des Alkylrestes verringert sich die Stabilität der Chromorganoverbindungen.

Das mechanistische Kernproblem liegt nun im Ablauf der Zerfallsreaktion der Metallalkylverbindungen. Eine bis ins letzte Detail gehende Untersuchung und Deutung der Vorgänge konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden, doch liegt genügend Material vor, um wenigstens in großen Zügen ein plausibles Bild des Reaktionsgeschehens zu entwerfen.

In erster Linie ist von Interesse, ob der Zerfall einem radikalischen oder einem ionischen Mechanismus folgt. Ursprünglich entschieden wir uns für eine Radikalreaktion, die die einfachste Erklärung dargestellt hätte⁹:



Die Reduktion des Zentralmetalls würde also in einfacher Weise durch homolytische Spaltung der σ -Metall-Kohlenstoff-Bindung bewerkstelligt. Das bei der Reaktion immer entstehende Gasgemisch enthält neben geringen Mengen an Wasserstoff stets das dem Grignardreagens zugrundeliegende Alkan und Alken, die man sich durch Radikaldisproportionierung gemäß obiger Gleichung entstanden denken könnte. Ferner würde die Beeinflußbarkeit der Reaktion durch UV-Licht einen weiteren, allerdings nicht ausschließlichen Hinweis auf einen Radikalmechanismus geben. Ein solcher ließe sich natürlich am einfachsten und eindeutigsten durch direkten Nachweis der Alkylradikale mittels geeigneter

Radikalfänger bestätigen. Leider sind jedoch die üblichen Radikalfänger viel zu reaktiv, als daß sie in dem aggressiven Reaktionsmedium zur Anwendung kommen könnten.

Einige Befunde sprechen nun aber entschieden gegen den Radikalmechanismus:

a) Zuerst einmal wäre anzunehmen, daß neben den Disproportionierungs-Produkten der Alkylradikale auch jeweils das Dimerisierungsprodukt derselben zumindest in nachweisbaren Mengen auftreten müßte. Trotz sorgfältigster gaschromatographischer Untersuchungen konnten jedoch niemals höhere Alkane nachgewiesen werden.

b) Wenn also nur Disproportionierung auftritt, sollte das Verhältnis von Alkan zu Alken im Gasgemisch gleich 1 : 1 sein. Dies ist nicht der Fall. Zumeist überwiegt das Alkan, es ist sogar im Falle des Chromtrimethyls das einzige Produkt (Methylradikale können schließlich nicht disproportionieren).

c) Sowohl die entstehende Gasmenge als auch die Gaszusammensetzung sind stark abhängig von der Menge an eingesetztem Grignardreagens. Tabelle IV veranschaulicht die Ergebnisse von Versuchen, bei denen jeweils 3.15 mMol CrCl_3 in Äther und in Abwesenheit von Cyclohexadien mit wechselnden Mengen an Grignardreagens unter sonst genau gleichen Bedingungen umgesetzt wurden.

Tabelle IV

$\frac{\text{Mol C}_2\text{H}_5\text{MgBr}}{\text{Mol CrCl}_3}$	Gasmenge ml	Gaszusammensetzung in %		
		C_2H_6	C_2H_4	H_2
3	195	67.2	30.7	2.1
4.5	300	58.0	40.2	1.8
6	530	58.0	40.6	1.4
12	620	54.2	44.3	1.4

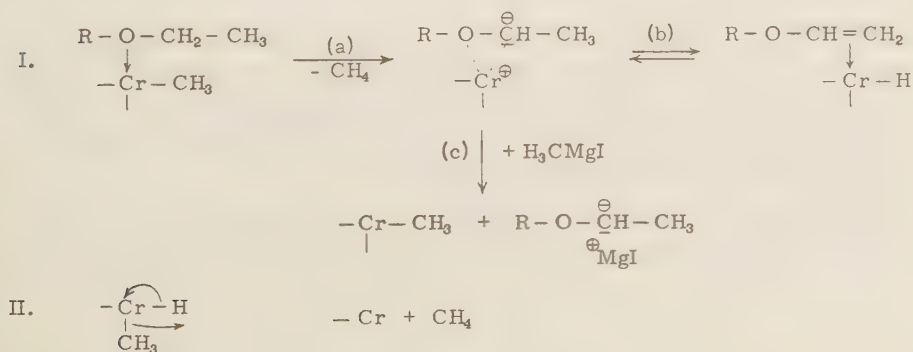
Einen vollständigen radikalischen Zerfall des $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ vorausgesetzt sollten auf 3.15 mMol CrCl_3 etwa 210 ml Gas entstehen. Die Gas Mengen variieren jedoch je nach Grignardüberschuß und erreichen fast das Dreifache des theoretischen Wertes. Mit zunehmender Grignardmenge wird ferner der Anteil an Alkan und Wasserstoff im Gasgemisch verringert, der Gehalt an Olefin entsprechend erhöht. Tabelle V zeigt schließlich die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Art des Grignardreagenses.

Tabelle V

Grignard-reagens	Gaszusammensetzung in %		
	Alkan	Alken	H ₂
CH ₃ MgI	99.6	---	0.4
C ₂ H ₅ MgBr	54.2	44.3	1.4
i-C ₃ H ₇ MgBr	42.4	52.4	5.2

d) Es liegen Hinweise für eine Beteiligung von Hydridzwischenstufen am Reaktionsgeschehen vor. Läßt man auf CrCl₃ in Äther Grignardreagens bis zur vollständigen Auflösung einwirken, bestrahlt nur kurze Zeit, kühlt ab und hydrolysiert anschließend mit schwach angesäuertem Wasser, so läßt sich im Hydrolysegas Wasserstoff nachweisen und zwar beträgt der Wasserstoffgehalt für CH₃MgI 0.5 %, für C₂H₅MgBr 4.6 % und für i-C₃H₇MgBr 17.0 %, gleiche Reaktionsbedingungen vorausgesetzt. In gleicher Richtung steigen auch die Ausbeuten bei der Dibenzol-chrom-Synthese an. Über einen weiteren Hinweis auf Hydridzwischenstufen wird an späterer Stelle im Zusammenhang mit der Synthese des Azuleni-um-chrom-azuleniat berichtet. Die Annahme des Auftretens von Hydriden erfährt ferner eine Stütze durch Arbeiten von F.HEIN u. Mitarb., denen die Darstellung komplexer Organochromhydride z.B. in Gestalt der Verbindung Li₃Cr₂H₃(C₆H₅)₆·3 Di-oxan gelang ¹⁰⁻¹².

Alle diese Befunde weisen auf einen ionischen Verlauf der Zerfallsreaktion der Chromorganoverbindungen hin. Offenbar ist am Gesamtgeschehen eine ganze Reihe von Teilreaktionen beteiligt. Es wären etwa folgende Teilschritte denkbar: Beim Zerfall des Chromtrimethyls entsteht lediglich Methan; das hierzu erforderliche Proton kann nur aus dem Äther stammen, die Abspaltung mag also wie folgt verlaufen:

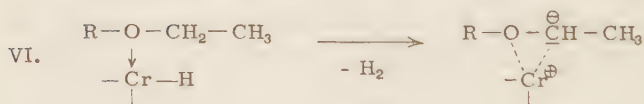


Reaktionsschritt Ia wird ermöglicht durch die infolge der Komplexbildung erhöhte Acidität des α -ständigen Wasserstoffs im Äther. Beispiele für eine reversible Reaktion vom Typ Ib, d.h. für die Umwandlung einer δ -Alkylmetallverbindung in einen Olefinkomplex unter Hydridwanderung, wurden unlängst von M.L.H.GREEN u. Mitarb. beschrieben ^{13,14}. Reaktion Ic führt zur Ausgangsverbindung zurück; ein derartiger Vorgang würde gut die Abhängigkeit der Gasmengen von der Konzentration an Grignardreagens, sowie die Tatsache, daß mehr Gas entstehen kann als theoretisch berechnet, erklären.

Im Falle der Zersetzung höherer Chromalkylverbindungen treten noch weitere Reaktionsschritte hinzu:



Die Reaktionen III und IV liefern also Olefine. Die Entstehung des Wasserstoffs ließe sich auf verschiedene Weise erklären:



Alle diese Teilreaktionsschritte wirken zusammen, wobei die Bedeutung einzelner Prozesse von den Reaktionsbedingungen abhängig ist, vornehmlich von Art und Konzentration des Grignardreagens. Es entstehen also Chromalkyl- und Organochromhydrid-Verbindungen verschiedener Oxydationsstufen, schließlich kann auch das freie Metall gebildet werden.

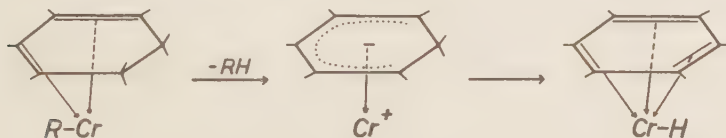
Die reaktiven Zwischenstufen bzw. das nullwertige, solvatisierte Metallatom können nun auf Grund ihres koordinativ ungesättigten Charakters geeignete

Olefine anlagern. Im Falle der Di-benzol-chrom-Synthese ist es wichtig, darauf hinzuweisen, daß weder Cyclohexen noch Benzol im sonst völlig analogen System $\text{CrCl}_3/\text{RMgHal}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ den Di-aromaten-Komplex ergeben. Die Primärstufe seiner Bildung muß also in spezifischer Weise über das π -Elektronensystem der konjugierten Doppelbindung des Cyclohexadien-(1.3) ablaufen. Eine etwa erforderliche Vordisproportionierung nach



ist eindeutig auszuschließen.

Es ist nicht verwunderlich, wenn durch das Beisein des Olefins die Gaszusammensetzung ebenfalls geändert wird, wie aus einem Vergleich von Tabelle VI mit Tabelle IV hervorgeht. Die Werte der Tabelle VI sind unter sonst gleichen Bedingungen wie die der Tabelle IV gewonnen mit dem Unterschied, daß jetzt Cyclohexadien zugegen war. Einmal werden durch die Komplexbildung mit dem Dien, die an verschiedenen Oxydationsstufen des Chroms erfolgen kann, offenbar die Reaktivitäten einzelner Zwischenstufen verändert. Ferner müssen wir hier die Dehydrierung des Diens zum Aromaten in Betracht ziehen, die ebenfalls ionisch über die Zwischenstufe eines Cyclohexadienyl-Anions verlaufen dürfte:



Würde die Dehydrierung unter spontaner Wasserstoffabspaltung aus dem Dien ablaufen, so sollte man im Gasgemisch mehr Wasserstoff finden, die Tabelle lehrt jedoch das Gegenteil. Der Dehydrierungsverlauf, wie er hier vorgeschlagen ist, erklärt auch, warum im Gasgemisch mehr Äthan auftritt.

Tabelle VI

$\frac{\text{Mol C}_2\text{H}_5\text{MgBr}}{\text{Mol CrCl}_3}$	Gaszusammensetzung in %		
	C_2H_6	C_2H_4	H_2
3	80,3	18,7	0,9
6	69,6	30,2	0,2
12	70,4	29,5	0,1

Es muß abschließend betont werden, daß für den vorgeschlagenen Mechanismus keine lückenlose Beweiskette vorliegt, lediglich eine ganze Reihe von Anhaltspunkten. Im großen und ganzen wird man aber die gleichen Überlegungen auch auf die in der Folge zu besprechenden weiteren Anwendungen der Synthese ausweiten können.

An dieser Stelle sei noch kurz auf bisher bekannt gewordene andere Reaktionen hingewiesen, die ebenfalls über die Stufe von Metallalkyl- bzw. -aryl-Verbindungen verlaufen. So berichtete H.H.ZEISS über eine ganze Reihe von Cyclisierungen von Acetylderivaten mit Hilfe von Triphenylchrom, Triäthylchrom und den analogen Verbindungen des zweiwertigen Nickels, bei denen die Bildung von π -Komplex-Zwischenstufen eingeschlossen ist ^{4a}. $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3 THF$ reagiert z.B. mit überschüssigem Butin-(2) zu Di-hexamethylbenzol-chrom(0); nebenher tritt auch Hexamethyl-benzol-chrom(0)-(1.2.3.4)-tetramethylnaphthalin auf, d.h. die Phenylreste des Triarylchroms können sich an der Cyclisierung beteiligen. $(C_2H_5)_3Cr \cdot 3 THF$ cyclisiert Tolan zu Hexaphenylbenzol; auch hier beobachtet man gemischte Kondensation unter Beteiligung einer Äthylgruppe, wie das gleichzeitige Auftreten von (1.2.3.4)-Tetraphenylbenzol beweist. Dies ist für uns insofern von besonderem Interesse, als hier ebenfalls eine Dehydrierung des ursprünglich entstandenen Cyclohexadien-Derivates stattgefunden hat. ZEISS äußerte in diesem Zusammenhang schon die Vermutung, daß Organochrom-Verbindungen kräftige Wasserstoffacceptoren sein müßten.

Die schon eingangs erwähnten Olefinkomplexe des Nickels wurden von G.WILKE gleichfalls über die Stufe der Nickelalkyl-Verbindungen dargestellt ⁵. Im Unterschied zu unserer Grignard-Reaktion kamen hier jedoch Aluminiumalkyle als Alkylierungsmittel zur Anwendung, ansonsten dürfte der Verlauf dieser Synthese wohl ein sehr ähnlicher sein.

II. Cyclohexadien-(1,3)-Komplexe

1. Darstellung

Alkylverbindungen, die in der gleichen Weise wie die des Chroms in Diäthyläther leicht zerfallen, werden von einer ganzen Reihe von Übergangsmetallen gebildet ¹⁵, vor allem solchen der 5. bis 8.Nebengruppe des Periodensystems. Es lag daher nahe, die Anwendbarkeit der Grignardreaktion zur Darstellung von π -Komplexen auch an anderen Beispielen zu studieren.

a) Benzol-cyclohexadien-(1.3)-eisen(0)

Zunächst wurde das Verhalten von Eisen im Rahmen der Grignardreaktion untersucht. Im Unterschied zu CrCl_3 ist FeCl_3 in Äther löslich, die Umsetzung mit Grignardreagens verläuft also homogen, weshalb die Zugabe desselben bei -50° durchgeführt wurde, um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden. Als Olefin wurde wieder Cyclohexadien-(1.3) verwandt. Eine ganze Reihe anfänglich erfolgloser Versuche, einen Komplex zu isolieren, führten schließlich zu folgendem Verfahren:

Bei der Umsetzung von wasserfreiem FeCl_3 in einem Gemisch von Diäthyläther und Cyclohexadien mit überschüssigem Isopropylgrignard unter Stickstoff bei -50° bildete sich unter vorübergehender Ausscheidung schwarzer Substanzen zunächst eine schwarzbraune Lösung. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur setzte wieder Gasentwicklung ein, die sich bei Bestrahlung mit UV-Licht verstärkte. Im Laufe von Stunden hellte sich die Farbe der Lösung nach Braunorange auf und nach etwa 7-8 Stunden war die Gasentwicklung weitgehend zum Stillstand gekommen.

Die Solvolyse zur Entfernung überschüssiger Grignardverbindung und nicht umgesetzten Eisenalkyl-ätherates wurde unter möglichst schonenden Bedingungen mit einem Äther-Methanol-Gemisch bei -50° durchgeführt. Anschließend wurde filtriert und das braune Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Aus dem Rückstand ließ sich mit Hexan eine tief orange gefärbte Verbindung herauslösen, die beim Abkühlen der Lösung in Form orange gefärbter Kristalle anfiel.

Die Ausbeute bei Verwendung verschiedener Grignardreagenzien zeigt Tabelle III. Einen merkwürdigen Verlauf nahm die Reaktion mit CH_3MgI ; bei tiefer Temperatur erfolgte normal Auflösung des Eisenhalogenids, nach Aufwärmen auf etwa 20°C jedoch setzte eine äußerst heftige Gasentwicklung ein, die sich so schnell verstärkte, daß die Apparatur buchstäblich zerbarst. Es hat den Anschein als sei in dem vorgegebenen Medium die Eisenmethylverbindung wesentlich instabiler als die höheren Alkyle, während beim Chrom gerade umgekehrte Verhältnisse beobachtet wurden.

Die Chromatographie an Al_2O_3 , bei der nur eine Zone wanderte, sowie der scharfe Schmelzpunkt zeigten, daß hier offenbar ein einheitlicher Komplex entstanden war. Analyse und Molgewicht ergaben die Formel $\text{FeC}_{12}\text{H}_{14}$. Ehe auf die weiteren Eigenschaften und Strukturaufklärung eingegangen wird, sei zuerst über die entsprechenden Untersuchungen bei den homologen Elementen berichtet.

b) Benzol-cyclohexadien-(1.3)-ruthenium(0)

Ebenso wie das Eisen konnte auch Ruthenium mit Cyclohexadien erfolgreich unter Komplexbildung umgesetzt werden. Wegen des hochpolymeren Aufbaues des wasserfreien, ätherunlöslichen RuCl_3 reagiert dieses mit Grignardreagenzien nur sehr langsam, weshalb zuerst längere Zeit gekocht und dann mit UV-Licht bestrahlt wurde. Es hat den Anschein, als sei die Rutheniumalkylverbindung etwas stabiler als die entsprechende Eisenverbindung, wenigstens trat nur schwache, aber umso länger anhaltende Gasentwicklung auf.

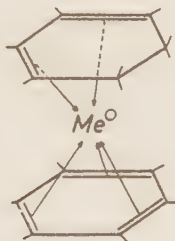
Die Aufarbeitung der entstandenen braunen Lösung wurde gemäß der beim Eisen beschriebenen durchgeführt. Es konnten so gelbe Kristalle der Zusammensetzung $\text{RuC}_{12}\text{H}_{14}$ isoliert werden.

c) Benzol-cyclohexadien-(1.3)-osmium

Das Osmium schließlich zeigte im Rahmen der Grignardreaktion nur noch wenig Tendenz, eine Komplexbindung mit Cyclohexadien einzugehen. Die Umsetzung von Isopropylgrignard mit dem wasserfreien, etwas ätherlöslichen OsCl_3 verlief glatt; bei der Bestrahlung jedoch kam es zu einer Abscheidung schwarzer Substanzen, wahrscheinlich entstand neben niederen Oxydationsstufen des Osmiums in größeren Mengen das ungeladene Metall. Die bei -20° durchgeführte Bestrahlung erbrachte keine besseren Ergebnisse. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte schließlich eine braune Hexanlösung, aus der beim Kühlen keine Kristalle ausfielen. Es wurde deshalb an Al_2O_3 chromatographiert. Im oberen Teil der Säule blieben dunkel gefärbte Substanzen hängen und es wanderte eine schwach gelbe Zone, aus der beim Abkühlen auf -78° geringe Mengen fast farbloser schmieriger Kristalle ausfielen. Die ganze Fraktion wurde ein zweites Mal chromatographiert; jetzt konnten schon reinere Kristalle isoliert werden. Einengen der Mutterlauge ergab ein bräunliches Öl. Aus den bei der Kondensation im HV in einer eigens hierfür entwickelten Apparatur zuerst übergehenden Anteilen dieses Öles konnten nach Aufnahme in Hexan unter Tieftkühlung weitere Kristalle gewonnen werden. Mehrere Ansätze lieferten schließlich etwa 100 mg Komplex, der durch wiederholtes Umkristallisieren unter Tieftkühlung rein erhalten werden konnte. Die Verbindung zeigte die Formel $\text{OsC}_{12}\text{H}_{14}$.

2. Eigenschaften und Strukturaufklärung

Ursprünglich glaubten wir, daß im $\text{FeC}_{12}\text{H}_{14}$ die Di-cyclohexadienyl-Verbindung mit zweiwertigem Eisen vorläge. Aus PMR- und IR-Spektren ergab sich jedoch die unsymmetrische Struktur eines Benzol-cyclohexadien-(1.3)-eisen(0), $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_6\text{H}_8$, das den ersten π -Komplex des Eisens mit Benzol als Liganden vorstellt. Die gleiche Struktur kommt den Verbindungen des Rutheniums und Osmiums zu. Im Gegensatz zur Di-benzol-chrom-Synthese wurde also nur jeweils ein Ring dehydriert unter Ausbildung der bevorzugten Koordinationszahl 5 der nullwertigen Metalle, die ihnen eine Edelgaskonfiguration verleiht. Aus der geringen Breite und der scharfen Aufspaltung der Signale ergab sich denn auch Diamagnetismus.



Die wichtigsten Eigenschaften der Komplexe sind in Tabelle VII aufgeführt. Die Farbe der Verbindungen zeigt vom Eisen zum Osmium hin die in solchen Fällen charakteristische Aufhellung von Orange über Gelb zu Farblos. Während die Ausbeuten in der angegebenen Reihenfolge stark absinken, steigen andererseits die thermischen Stabilitäten der Komplexe an; dasselbe gilt für die Beständigkeit gegenüber Luftsauerstoff: $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_6\text{H}_8$ ist in feinverteilter Form pyrophor, seine Lösungen zersetzen sich bei Luftzutritt sehr schnell; hingegen sind die weißen Kristalle des $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsC}_6\text{H}_8$ in reinem Zustand an Luft ohne merkliche Veränderung über Wochen haltbar, die Lösungen scheiden erst im Laufe von Tagen eine geringe schwarze Fällung ab.

Tabelle VII Eigenschaften der $\text{C}_6\text{H}_6\text{MeC}_6\text{H}_8$ -Verbindungen

	Farbe	Fp. °C	Subl.-P. °C	Zers.-P. °C	Ausbeute %
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-Fe-C}_6\text{H}_8$	orange	102-104	35-45	120	38
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-Ru-C}_6\text{H}_8$	gelb	114-115	50-60	140	18.5
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-Os-C}_6\text{H}_8$	weiß	114-116	60-70	170	0.2

Die Ru-Verbindung nimmt jeweils eine Mittelstellung ein. Schmelz- und Sublimationspunkte steigen von der Fe- zur Ru-Verbindung stetig an. Das Dipolmoment des $C_6H_6FeC_6H_8$ wurde in Cyclohexan zu ~ 0 Debye bestimmt¹⁶, was mit der unpolaren Struktur in Einklang steht. Alle drei Komplexe sind gut löslich in Benzol, Hexan, Äther u.a., weniger gut löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. In CS_2 erleidet das sehr empfindliche $C_6H_6FeC_6H_8$ sofort Zersetzung unter Abscheidung eines schwarzen Spiegels, in halogenhaltigen Solvenzien wie CH_2Cl_2 zersetzt es sich langsam unter Bildung eines grünlichweißen Niederschlages. Säuren und Laugen bewirken ebenfalls schnelle Zerstörung der Verbindung.

Die eindeutigsten Hinweise auf die Struktur ergaben sich aus den PMR-Spektren (gemessen in C_6D_6), deren Signale die Tabelle VIII zeigt. Es treten jeweils 4 Signale mit den relativen Intensitäten 6 : 2 : 2 : 4 auf. Das Signal A, ein Singulett, kommt den Benzolprotonen zu. Es zeigt auffallende Lagebeständigkeit bei allen drei Verbindungen. Signal B (Doppeldublett) wird durch die inneren (2.3), Signal C (schlecht aufgelöst) durch die äußeren (1.4) Protonen am π -gebundenen Teil des Cyclohexadienliganden hervorgerufen. Beide Signale werden bei den höheren Homologen nach niederen τ -Werten verschoben. Das Signal D schließlich (Methylenprotonen) zeigt bei der Fe- und Os-Verbindung die für ein A_2B_2 -System charakteristische Aufspaltung; für die Ru-Verbindung war sie nicht eindeutig zu beobachten.

Tabelle VIII PMR-Signale der $C_6H_6MeC_6H_8$ -Verbindungen (τ -Werte)

Signal	Intens.	$C_6H_6FeC_6H_8$	$C_6H_6RuC_6H_8$	$C_6H_6OsC_6H_8$
A	6	5.13	5.00	5.08
B	2	5.42	5.08	4.68
C	2	7.48	6.73	6.58
D	4	~ 8.6	8.17	8.08

Die IR-Spektren sind sich sehr ähnlich, stärkere Verschiebungen treten eigentlich nur im CsBr-Bereich bei den Metall-Ring-Schwingungen auf. Die Banden lassen sich zum Teil eindeutig den Benzol- bzw. Cyclohexadien-Schwingungen zuordnen. Auffällig erscheint jedoch das Fehlen von intensiven CH_2 -Deformationsbanden, die im $C_6H_8Fe(CO)_3$ ¹⁸ z.B. bei 1466, 1440 und 1399 cm^{-1} auftreten. Tabelle IX zeigt eine Zusammenstellung charakteristischer Absorptionen.

Tabelle IX IR-Absorptionen der $C_6H_6MeC_6H_8$ -Verbindungen

$C_6H_6FeC_6H_8$	$C_6H_6RuC_6H_8$	$C_6H_6OsC_6H_8$
3030 m (B)	3035 m (B)	3030 m (B)
2959 s	2976 s	2976 s
2918 s	2924 s	2933 s
2900 s	2907 s	2907 s
2865 s (C)	2864 s (C)	2865 s (C)
2817 m (C)	2817 m (C)	2828 m (C)
2775 m	2772 m	2762 m
1427 m (B)	1427 m (B)	1423 m (B)
1322 m	1317 w	1311 m
1255 m (C)	1253 w (C)	1245 m (C)
1170 s (C)	1173 s (C)	1174 s (C)
1025 m (C)	1028 m (C)	1030 w (C)
1002 s (B, C)	1001 s (B, C)	998 s, 987 s (B, C)
974 s (B)	970 s (B)	969 s (B)
913 m	926 m	936 m
857 m (B)	853 m (B)	850 m (B)
849 shm (C)	842 w (C)	
789 ss (B)	784 ss (B)	807 ss (B)
625 m	628 m	653 shw
616 shm	609 m	609 m
566 s	569 w	580 shw
496 ss	521 w	521 w
439 ss	459 s	449 m
427 shs	422 m	421 w
403-388 s (breit)	367-353 s (breit)	362-345 s (breit)
	312 m (breit)	321 m (breit)
B = Benzolbande; C = Cyclohexadienbande.		

Der Ru-Komplex wurde im übrigen erstmalig von G.WILKINSON und Mitarb. dargestellt ¹⁷ durch Hydridanlagerung an das $[Ru(C_6H_6)_2]^{+2}$ -Ion mit $LiAlH_4$ bzw.

$NaBH_4$ nach:



Unsere Methode zur Darstellung des Komplexes ist also wesentlich einfacher, da sie direkt vom RuCl_3 ausgeht und insgesamt bessere Ausbeuten liefert.

3. Versuche zur Darstellung weiterer Cyclohexadien-Komplexe

Im Anschluß an die Untersuchungen zur Komplexbildung des Cyclohexadiens bei Chrom, Eisen, Ruthenium und Osmium wurden weitere Metallhalogenide in der Grignardreaktion mit diesem Diolefin umgesetzt.

So ergaben Versuche mit MoCl_5 geringe Mengen an Di-benzol-molybdän(0), das anhand seines IR-Spektrums und sonstiger physikalischer Eigenschaften identifiziert wurde. Gegenüber der Aluminiumchlorid-Methode¹⁹, die viel bessere Ausbeuten liefert, kommt der Grignardreaktion hier keine präparative Bedeutung zu. Bei von WCl_6 ausgehenden Versuchen zur Darstellung von Di-benzol-wolfram²⁰ schließlich versagte sie völlig, es konnten keinerlei Anzeichen für eine Komplexbildung beobachtet werden. Wie in der Eisengruppe nehmen also auch in der 6.Nebengruppe die Ausbeuten zu den höheren Homologen hin stark ab.

Erfolglos verliefen ferner Versuche mit MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , PdCl_2 und PtCl_2 . In allen Fällen konnte zwar die Bildung der betreffenden Alkylverbindungen beobachtet werden, doch zerfielen diese bei UV-Bestrahlung zumeist unter Metallabscheidung, ohne daß Komplexbildung eintrat. Vom Mangan und Kobalt existieren bis jetzt nur Cyclohexadienkomplexe wie $\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$ ²¹, $\text{C}_6\text{H}_8\text{CoC}_5\text{H}_5$ ²² und $\text{C}_6\text{H}_8\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$ ²³, reine Cyclohexadienverbindungen oder solche mit Benzol als zweitem Liganden sind nicht bekannt.

III. Komplexe mit siebengliedrigen cyclischen Olefinen

Der Siebenring kann als π -Ligand in verschiedener Form auftreten: Als Cycloheptadien-(1.3) z.B. im $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ ²⁴; als Cycloheptatrien-(1.3.5) in einer ganzen Reihe von Komplexen, von denen nur das $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ ²⁵ genannt sei, ferner in Gestalt des Tropyliumkations etwa im $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ -Ion²⁶ und schließlich als Cycloheptadienylanion im $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Ion²⁷. Auch im bicyclischen System des Norbornadiens liegt ein guter Komplexligand vor, der vor allem aus sterischen Gründen infolge der parallelen Lage der beiden Doppelbindungen, die vorteilhafte Überlappungsmöglichkeiten mit Metall-Orbitalen bieten, recht stabile Komplexe bildet.

In unserem Arbeitskreise hatte schon A.RECKZIEGEL versucht, mit Hilfe der Grignardreaktion einen Cycloheptatrien-Komplex des Chroms ausgehend vom

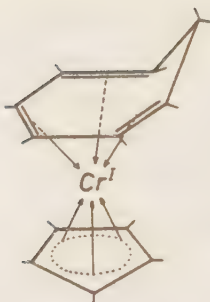
Chrom(III)chlorid darzustellen²⁸. Er erwartete die Bildung eines dem Di-benzol-chrom(0) analogen Di-cycloheptatrien-chrom(0), $\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$, erhielt jedoch eine paramagnetische Verbindung der Zusammensetzung $\text{CrC}_{13}\text{H}_{15-16}$, deren Struktur bis heute nicht völlig geklärt ist. Es handelt sich möglicherweise um Cycloheptatrien-chrom-cyclohexadienyl, $\text{CrC}_{13}\text{H}_{15}$.

1. Cycloheptatrien-chrom-cyclopentadienyl

Wir versuchten nun, ausgehend vom Cyclopentadienyl-chrom-dichlorid-System einen Cycloheptatrien-Komplex des Chroms zu synthetisieren. $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot \text{THF}$ ist durch Umsetzung von Di-cyclopentadienyl-chrom mit CCl_4 und Extraktion des entstandenen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2\text{Cl}_3$ mit THF in Form blauer, luftbeständiger Kristalle zugänglich²⁹.

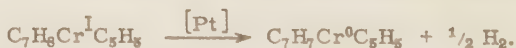
In einem Vorversuch wurde zuerst geklärt, ob mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot \text{THF}$ überhaupt die Grignardreaktion durchführbar ist. Hierzu wurde der Komplex in Äther mit Cyclohexadien-(1,3) und Isopropylgrignard umgesetzt. Es erfolgte glatte Reaktion zur Alkylverbindung, die in gewohnter Weise unter Gasentwicklung weiterreagierte. Aus dem Reaktionsgemisch konnten nach der Methanolyse braune Kristalle heraussublimiert werden. Das IR-Spektrum zeigte, daß hier ein Gemisch von Cyclopentadienyl-chrom-benzol und Di-benzol-chrom vorlag. Demnach erfolgte beim Zerfall des zuerst gebildeten Cyclopentadienyl-chrom-dialkyl-ätherates partiell auch Abspaltung des C_5H_5^- -Liganden unter Bildung des stabilen Systems des $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$.

In der Folge wurde nun das Cyclopentadienyl-chrom-halogenid in Gegenwart von Cycloheptatrien mit Isopropylgrignardreagens unter UV-Bestrahlung in Äther umgesetzt. Nach Methanolyse und der üblichen Aufarbeitung ließ sich in guter Ausbeute ein brauner, kristalliner Komplex der Zusammensetzung $\text{CrC}_{12}\text{H}_{13}$ isolieren. Die Verbindung ist paramagnetisch ($\mu_{\text{eff.}} = 1.63 \text{ B.M.}$ ³⁰) und enthält ein ungepaartes Elektron. Das IR-Spektrum weist die für den π -gebundenen Cyclopentadienylring charakteristischen Absorptionen bei 3035, 1422, 1104, 1008 und 784 cm^{-1} nebst den Kombinationsschwingungen bei 1815, 1767, 1678 und 1582 cm^{-1} auf. Banden bei 2817, 1468, 1282, 1142, 921, 855, 826 und 816 cm^{-1} lassen hingegen auf π -gebundenes Cycloheptatrien schließen, dessen Vorhandensein auch durch die gaschromatographische Untersuchung der Zersetzungsprodukte des Komplexes nachgewiesen werden konnte. Es liegt somit Cycloheptatrien-chrom-cyclopentadienyl, $\text{C}_7\text{H}_8\text{CrC}_5\text{H}_5$, vor.



Die Verbindung schmilzt im geschlossenen Röhrchen unter Zersetzung erst bei ca. 225°C, ist im Hochvakuum bei 70-80°C fast unzersetzt sublimierbar, gut löslich in organischen Solvenzien und sehr luftempfindlich. Mit halogenierten Kohlenwasserstoffen wird unter Abspaltung des Siebenringes das blaue " $C_5H_5CrCl_2$ "-System zurückgebildet. Das Dipolmoment, gemessen in Cyclohexan, beträgt 1.1 ± 0.1 Debye ³¹.

Das $C_7H_6CrC_5H_5$ läßt sich auf verschiedene Weise in das schon länger bekannte $C_7H_7CrC_5H_5$ bzw. dessen Kation ³² überführen, die ursprünglich auf ganz anderem Wege dargestellt wurden. Dies kann einmal geschehen durch Oxydation der Lösung mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Wasser. Hierzu schüttelt man den Komplex in einem Wasser-Aceton-Gemisch unter allmählichem Luftzutritt; neben etwas Chrom(III)hydroxyd entsteht dabei das gelbe $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$ -Kation, dessen Identität durch Analyse und IR-Spektrum des Hexafluorophosphates, sowie durch Reduktion zum ungeladenen, blauen $C_7H_7CrC_5H_5$ mit alkalischer Dithionit-Lösung bewiesen wurde. Der ungeladene Komplex kann ferner einfacher und in quantitativer Ausbeute durch katalytische Dehydrierung des $C_7H_6CrC_5H_5$ mit Platinmohr oder ähnlichen Katalysatoren in Hexan erhalten werden, wobei man den auch bei Raumtemperatur sehr schnell erfolgenden Fortgang der Reaktion am Farbumschlag der Lösung von Braun nach Blau und der Gasentwicklung verfolgen kann.



Die dipolare Struktur der C_7H_7 -Verbindung ist sicherlich gegenüber dem C_7H_6 -Komplex begünstigt. Es gelingt nämlich umgekehrt nicht, z.B. durch Anlagerung eines Hydridanions an das $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$ -Ion den C_7H_6 -Komplex darzustellen, wie S.BREITSCHAFT zeigen konnte.

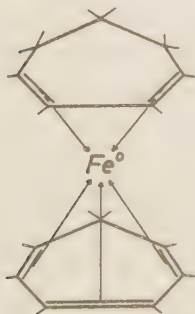
2. Cycloheptatrien-(1.3.5)-eisen(0)-cycloheptadien-(1.3)

Wir richteten nun unser Augenmerk auf die Möglichkeit zur Darstellung eines Eisenkomplexes mit ausschließlich siebengliedrigen π -Systemen. Es sollte versucht werden, durch Kombination dieses Metalls mit einem Dien und einem Trien einen nullwertigen, reinen Olefinkomplex zum synthetisieren, ein Analogon zum vorher beschriebenen Benzol-cyclohexadien-(1.3)-eisen(0). So wurde zunächst wasserfreies Eisen(III)chlorid zusammen mit einem 1 : 1-Gemisch von Cycloheptatrien und Norbornadien im Rahmen der Grignardreaktion umgesetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte schließlich eine braune, sehr luftempfindliche, eisenhaltige Hexanlösung, aus der beim Stehen selbst bei -78°C dauernd Zersetzungsprodukte ausfielen, aber kein kristalliner Komplex isoliert werden konnte. Auch wiederholte Chromatographie führte letztlich nur zu orange gefärbten Ölen. Selbst wenn wirklich der gesuchte Komplex entstanden war, konnte er doch von den großen Mengen polymerer Substanzen nicht abgetrennt werden.

Die Versuche mit Norbornadien wurden abgebrochen und stattdessen Cycloheptadien-(1.3) in die Reaktion eingesetzt. Dieses Dien ist neuerdings nach Arbeiten von HAFNER und RELLENSMANN³³ leicht zugänglich durch Reduktion des Triens mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak und anschließende Ammonolyse. Eisen(III)chlorid, Cycloheptatrien und Cycloheptadien-(1.3), in die Grignardreaktion eingesetzt, ergaben auf Anhiob in relativ guter Ausbeute eine rotbraune, in feinverteilter Form gelborange gefärbte, kristalline Verbindung der Summenformel $\text{FeC}_{14}\text{H}_{18}$.

Zersetzt man den Komplex unter Stickstoff mit FeCl_3 als Oxydationsmittel bei $80-100^{\circ}\text{C}$, so lassen sich im abdestillierten Öl mit Hilfe des Gaschromatographen Cycloheptadien-(1.3) und Cycloheptatrien in annähernd gleichen Mengen neben

anderen Zersetzungsprodukten nachweisen. In Verbindung mit dem bei der PMR-Untersuchung ermittelten Diamagnetismus und der Summenformel kommt dem Komplex somit die Struktur eines Cycloheptatrien-(1.3.5)-eisen(0)-cycloheptadien-(1.3) zu.



In ihren Eigenschaften fügt sich die Verbindung gut zwischen das Benzol-cyclohexadien-(1.3)-eisen(0) und das später zu besprechende Cyclooctatrien-(1.3.5)-eisen(0)-cyclooctadien-(1.5) ein.

Sie ist vor allem in Lösung sehr luftempfindlich und thermisch nicht sonderlich stabil. Die Löslichkeit in organischen Solvenzien ist erwartungsgemäß sehr gut; beim Stehen der Lösungen an der Luft tritt Abscheidung von Eisenoxiden und Geruch nach Benzaldehyd auf. Der Schmelzpunkt im geschlossenen, N_2 -gefüllten Röhrchen beträgt $90-92^\circ C$, die Sublimationstemperatur im Hochvakuum $55-60^\circ C$.

Das PMR-Spektrum (gemessen in C_6H_6) zeigt fünf breite Signalgruppen mit den relativen Intensitäten $2 : 4 : 4 : 4 : 4$. Die Signalbandenmitten bei den τ -Werten 5.18, 5.98 und 6.29 gehören den Protonen am π -gebundenen Teil der Liganden, die Signale bei 7.71 und 8.80 den Methylenprotonen an. Eine genauere Zuordnung erwies sich als außerordentlich schwierig. Die wichtigsten Absorptionen im bandenreichen IR-Spektrum liegen bei 3003, 2981, 2920, 2865, 2817, 1439, 1421, 1344, 1325, 1296, 1163, 1101, 1028, 965, 860, 836, 827, 807, 512, 463, 449, 432, 417 und 399 cm^{-1} .

Die vorliegende Verbindung stellt wie die WILKEschen reinen Nickel-Olefin-komplexe einen eindeutigen Beweis dafür dar, daß reine Olefinkomplexe von Übergangsmetallen auch ohne die stabilisierende Wirkung von Acceptorliganden wie CO existenzfähig sein können. Dem Rückbindungsvermögen von cyclischen Olefinen, d.h. deren Fähigkeit zur Aufnahme von nicht direkt an der Komplexbindung beteiligten d-Elektronen des Zentralatoms in unbesetzte, antibindende Orbitale muß demgemäß entscheidende Bedeutung zukommen.

Versuche, auch den entsprechenden Rutheniumkomplex zu isolieren, scheiterten an dessen zu geringer Stabilität, zu kleinen Ausbeuten und den bei der Reaktion hier nun schon in zu großen Mengen gebildeten Ölen. Die Abtrennung von öligen Verunreinigungen stellt überhaupt den metallorganisch arbeitenden Chemiker immer wieder vor große Schwierigkeiten. Die Chromatographie bewährt sich bei ungeladenen Komplexen ohne funktionelle Gruppen in solchen Fällen nur selten, dasselbe gilt für Sublimations- und Kondensationsverfahren. Im Falle des Rutheniums konnte nur eben beobachtet werden, daß überhaupt ein offenbar gelber Komplex entstanden war.

IV. Komplexe mit achtgliedrigen cyclischen Olefinen

1. Vorbemerkungen

Achtringolefine sind im Hinblick auf die π -Komplexchemie die wohl meist untersuchten cyclischen Oligoolefine überhaupt. Unter ihnen nimmt das Cyclooctadien-(1,5) eine hervorragende Stellung ein; in etwa vierzig bisher dargestellten π -Komplexen ist dieses Dien als Ligand beteiligt. Für die Bevorzugung des Systems bei der Komplexbildung gelten die schon im Falle des Norbornadiens genannten Gründe sogar in verstärkter Form im Hinblick auf die noch bessere sterische Lage der π -Orbitale. Demgegenüber sind das (1,3)- und das (1,4)-Isomere als ausgesprochen ungünstige Liganden anzusehen. Auch dem Cyclooctatetraen kommt besondere Bedeutung zu; an das Cyclooctatetraen-eisen-tricarbonyl ³⁴ läßt sich ein Proton anlagern unter Bildung des $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Ions ^{35,36}. Schließlich konnten auch von den isomeren bzw. valenztautomeren Formen des Cyclooctatriens, dem (1,3,5)- und dem (1,3,6)-Isomeren sowie dem Bicyclo-(0,2,4)-octadien-(2,4), π -Komplexe synthetisiert werden. Im Gegensatz dazu sind bisher keine Komplexe von Valenztautomeren des Cyclooctatetraens bekannt.

Unsere Arbeiten richteten sich nun auf die Darstellung reiner Olefinkomplexe derartiger Liganden. Auf die bisher bekannt gewordenen Verbindungen dieses Typs wurde schon einleitend hingewiesen ⁵.

2. Versuche zur Darstellung von Achtring- π -Komplexen der 8.Nebengruppe

a) Umsetzung mit Cyclooctatetraen

Zu Beginn dieser Arbeiten wurde Eisen(III)chlorid zusammen mit Cyclooctatetraen in die Grignardreaktion eingesetzt. Es zeigte sich schnell, daß Komplexbildung stattgefunden hatte. Nach Aufarbeitung wurden rote, eisenhaltige, sehr luftempfindliche Hexanlösungen erhalten, die beim Eindampfen große Mengen an halbfesten, braunen zähflüssigen Massen hinterließen. Durch Tiefkühlung der Lösungen konnten keine Kristalle erhalten werden. Bei der Chromatographie wanderte nur eine Zone, die allerdings ein immer verwascheneres Aussehen annahm. Auch aus einzelnen Fraktionen dieser Zone konnten keine Kristalle isoliert werden, nach Einengen resultierten lediglich die gleichen hartnäckig feucht bleibenden Produkte. Selbst wiederholte Chromatographieversuche an einer sehr langen Säule erbrachten keine besseren Resultate. Die HV-Destillation führte lediglich zur Zersetzung.

Es ist anzunehmen, daß bei den Versuchen mehrere, möglicherweise auch polymere Komplexe gleichzeitig entstanden, die auf Grund ihrer Ähnlichkeiten nicht getrennt werden konnten.

b) Cyclooctatrien-(1.3.5)-metall-cyclooctadien-(1.5)-Komplexe

Der gleiche Versuch wurde nun mit Cyclooctadien-(1.5) wiederholt. Auch hier fand Komplexbildung mit dem Eisen statt. Nach chromatographischer Reinigung an Al_2O_3 konnten rotbraune Kristalle der Summenformel $\text{FeC}_{16}\text{H}_{22}$ in der allerdings noch sehr geringen Ausbeute von ca. 1,5 % isoliert werden. Für die Konstitutionsaufklärung erwies sich wiederum die Gaschromatographie als sehr wertvoll. Hierzu wurde die benzolische Lösung einige Stunden unter geringem Luftzutritt stehengelassen. Sie entfärbte sich dabei unter Abscheidung eines Metallspiegels. In der erhaltenen Lösung waren eindeutig Cyclooctatrien-(1.3.5) und Cyclooctadien-(1.5) im Verhältnis 1:1 nachzuweisen. Zusammen mit dem Diamagnetismus der Substanz ergab sich damit gesichert eine Konstitution als Cyclooctadien-(1.5)-eisen(0)-cyclooctatrien-(1.3.5), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{FeC}_8\text{H}_{10}$. Es hat also auch hier partielle Dehydrierung des einen Achtringes stattgefunden, deren treibende Kraft in der Ausbildung der Koordinationszahl 5 des eine Kryptonschale erreichenden Zentralmetalls zu suchen ist. Als wir bei der Verbesserung der präparativen Methodik von einem 1:1-Gemisch von Dien und Trien ausgingen, stieg die Ausbeute bis auf 13 % an. Ansätze mit C_8H_{10} -(1.3.6) und C_8H_{12} -(1.3) führten im Rahmen dieser Reaktion hingegen zu keinem stabilen, isolierbaren Komplex.

Das Cyclooctatrien ist nicht käuflich, sondern muß aus dem Tetraen durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischem Medium dargestellt werden ³⁷. Hierbei entsteht ein Gemisch des (1.3.5)- und des (1.3.6)-Isomeren, das sich mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol bei 120°C glatt zu reinem (1.3.5)-Isomeren umlagern läßt ^{37a}.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FeC}_8\text{H}_{12}$ ist in Lösung und in fester Form sehr luftempfindlich. Es löst sich mit orangeroter Farbe in allen organischen Lösungsmitteln, in CS_2 und halogenhaltigen Medien tritt anschließend sofort Zersetzung ein unter Abscheidung eines Metallspiegels. Der Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen liegt bei 86-88°C. Die Verbindung ist im HV bei 65-70°C sublimierbar, doch tritt dabei leicht Zersetzung ein. Anscheinend ist die thermische und vom Lösungsmittel beeinflusste Zersetzung autokatalytischer Natur; hat sich erst einmal paramagnetisches Zersetzungsprodukt gebildet, so steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit stark an.

Die gleichen Versuche führten auch im Falle des Rutheniums zur Bildung eines gelben, diamagnetischen, kristallinen Komplexes der analogen Zusammensetzung, der in 6.5prozent. Ausbeute anfiel, dessen Isolierung jedoch schon größere Schwierigkeiten bereitete. Die Konstitutionsaufklärung erfolgte primär in der beim Eisenkomplex geschilderten Weise durch gaschromatographische Untersuchung der Zersetzungsprodukte.

Die Verbindung schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 95-96°C, Zersetzung läßt sich erst oberhalb 165°C beobachten. Der Sublimationspunkt im HV beträgt 80-90°C. Die thermische Stabilität ist größer, die Luftempfindlichkeit dagegen geringer als beim Eisenkomplex analog den Verhältnissen bei den $C_6H_6MeC_6H_8$ -Verbindungen.

Die Ausbeuten bei Versuchen zur Darstellung der entsprechenden Osmiumverbindung fielen so stark ab, daß eine Reinisolierung des Produktes aus den öligen Verunreinigungen auch durch wiederholte Chromatographie nicht mehr gelang. Anhand des IR-Spektrums des Öles konnte jedoch nachgewiesen werden, daß der homologe Os-Komplex noch entstanden war (siehe Tab. X).

Die sehr bandenreichen IR-Spektren der Verbindungen gleichen sich weitgehend (Tabelle X). Eine eindeutige Zuordnung der Banden war hier praktisch nicht möglich, da die Absorptionen der beiden Liganden jeweils in den gleichen Bereichen liegen. Die Spektren haben jedoch große Ähnlichkeit mit denen anderer Cyclooctadien- bzw. Cyclooctatrien- π -Komplexe.

Die PMR-Daten der beiden Komplexe sind aus Tabelle XI zu entnehmen. Es treten jeweils 7 Signale im ungefähren Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 2 : 4 : 8 : 2 : 2 auf. Die Multipletts A, B und C lassen sich den Protonen am π -gebundenen Teil des C_8H_{10} -Liganden zuordnen (vgl. Abb.). D und E entsprechen Protonen des π -gebundenen Cyclooctadiens. Die auf Grund der hohen Symmetrie dieses Liganden nur geringfügige Aufspaltung der Signale liegt an der Grenze des Auflösungsvermögens des A60-Gerätes. F und G schließlich sind komplizierte, breite Multipletts, die den Methylenprotonen des Triens zugeordnet werden müssen. Die Tatsache, daß sich hier zwei getrennte Signale ergeben, läßt darauf schließen, daß die CH_2 -Gruppen unterschiedliche Entfernungen vom Metall aufweisen, der Achtring an dieser Stelle also gewellt sein dürfte. Beim $C_8H_{10}FeC_8H_{12}$ fällt das Signal F mit E zusammen und bedingt hier einen starken Untergrund von E, was die Interpretation des Spektrums anfänglich erschwerte.

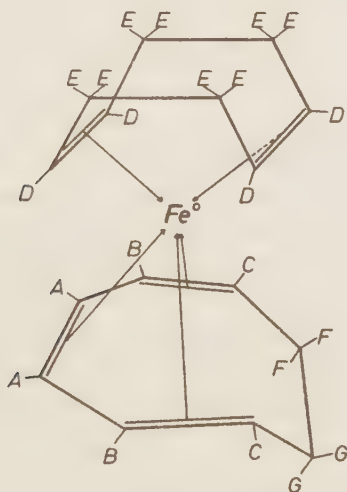
Tabelle X IR-Absorptionen der $C_8H_{10}-(1.3.5)-Me-C_8H_{12}-(1.5)$ -Verbindungen

$C_8H_{10}FeC_8H_{12}$	$C_8H_{10}RuC_8H_{12}$	$C_8H_{10}OsC_8H_{12}$
2950 s	2959 s	
2920 s	2915 s	
2865 s	2865 s	
2825 s	2805 s	
1454 m	1457 m	
1441 s	1440 s	
1429 m	1433 shs	1427 m
	1418 m	
1329 m	1333 m	1335 m
1318 s	1317 s	1316 s
1297 m	1300 m	
1290 shm	1290 shw	1292 w
1240 m	1236 m	1238 s
1178 m		
1171 m	1174 m	1167 s
1144 m	1149 m	1146 w
1085 m	1084 w	1097 m
1074 m	1072 m	1071 m
1058 s	1058 m	1058 m
1004 m	1005 shw	
991 m	996 shw	997 m
956 m	956 w	964 w
925 m	924 w	920 m
885 m	894 w	
856 ss	869 ss	866 s
842 s	840 s	841 s
822 ss	819 s	826 s
812 shm	807 shw	802 m
583 w	590 m	
566 m	568 w	
527 m	531 w	
509 m	508 w	
482 m	489 m	
463 s	464 s	
450 s	446 w	
438 s	435 w	
410-389 s (breit)	408-386 m (breit)	
362 m (breit)	352 m (breit)	
331 m (breit)	331 m (breit)	
293 m (breit)	298 m (breit)	

Tabelle XI PMR-Signale der $C_8H_{10}-(1.3.5)-Me-C_8H_{12}-(1.5)$ -Verbindungen

(τ -Werte gemessen in Benzol gegen TMS als äußeren Standard)

Signal	Intens.	$C_8H_{10}FeC_8H_{12}$	$C_8H_{10}RuC_8H_{12}$
A	2	5.25	5.12
B	2	5.85	5.65
C	2	6.67	6.58
D	4	7.58	7.44
E	8	8.57	8.14
F	2	~ 9.12	8.61
G	2	10.06	9.45



Zum Vergleich wurde auch das PMR-Spektrum des $C_8H_{10}-(1.3.5)-Cr(CO)_3$ ³⁸ aufgenommen, von dem inzwischen eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt ³⁹. Sie besagt, daß die sechs π -gebundenen C-Atome des Triens annähernd in einer Ebene liegen, während die beiden Methylengruppen in unterschiedlichen Abständen von dieser Ebene aus ihr, dem Metall abgewandt, herausragen. Das PMR-Spektrum der Verbindung ähnelt, sieht man vom C_8H_{12} -Liganden ab, sehr dem der Fe- und Ru-Verbindung, nur mit dem Unterschied, daß die Signale B und C beim Cr-

Komplex zu einer breiten Bande zusammenfallen. Wir schlagen deshalb vorläufig für das π -gebundene Cyclooctatrien in den neuen Komplexen eine ähnliche Struktur vor.

3. Versuche zur Darstellung von Achtring- π -Komplexen der 6.Nebengruppe

a) Cyclooctatrien-(1.3.5)-chrom-cyclopentadienyl

Nach den erfolgreichen Versuchen zur Darstellung des Cycloheptatrien-chrom-cyclopentadienyls wurde $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ nun auch mit Cyclooctatrien-(1.3.5) und Isopropylmagnesiumbromid in Äther unter UV-Bestrahlung umgesetzt. In der gleichfalls guten Ausbeute von 66.7 % konnte braunes, paramagnetisches ($\mu_{eff.} = 1.69$ B.M. ³⁰) Cyclooctatrien-(1.3.5)-chrom-cyclopentadienyl, $C_8H_{10}CrC_5H_5$, aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Das Vorliegen von $C_8H_{10}-(1.3.5)$ im Komplex konnte wiederum durch die gaschromatographische Untersuchung der Zersetzungsprodukte der Verbindung bewiesen werden.

Die IR-Absorptionen des Fünfringes liegen bei 1425, 1111, 1006, und 786 cm^{-1} mit Kombinationsschwingungen bei 1852, 1767, 1686 und 1592 cm^{-1} . Dem Achtring lassen sich die Banden bei 2950, 1439, 1323, 1199, 1164, 1139, 1063, 917, 893, 863 und 833 cm^{-1} zuordnen. In seinen Eigenschaften gleicht der Komplex erwartungsgemäß weitgehend der entsprechenden Cycloheptatrienverbindung. Die Verbindung ist sehr luftempfindlich, gut löslich, sublimiert im Hochvakuum bei 40-50°C und schmilzt im geschlossenen, N_2 -gefüllten Röhrchen bei 90-92°C. Das Dipolmoment, gemessen in Cyclohexan ³¹, beträgt 1.4 Debye (vgl. $C_7H_8CrC_5H_5$: 1.1 Debye). Eine katalytische Dehydrierung des Achtringliganden etwa zum $C_8H_9CrC_5H_5$ gelang im Unterschied zu den Verhältnissen beim $C_7H_8CrC_5H_5$ nicht mehr.

Vom Chrom liegen nun schon eine ganze Reihe von π -Komplexen vor, bei denen verschieden große Ringliganden am Zentralmetall kombiniert sind; die beiden im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen stellen weitere Glieder in der Reihe dar. Derartige Komplexe genießen vor allem im Hinblick auf Vergleiche der Reaktivitäten der unterschiedlichen Ringliganden Interesse. Versuche zur Herstellung einer Fünfring-Zwölfring-Kombination am Chrom durch Umsetzung des $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ mit Cyclododekatrien in der Grignardreaktion schlugen jedoch fehl.

b) Umsetzungen mit CrCl_3 , MoCl_5 und WCl_6

Im Anschluß an die Arbeiten von A.RECKZIEGEL über die Umsetzungen von Chrom(III)chlorid mit Cycloheptatrien²⁸ wurden ähnliche Versuche mit Halogeniden des Chroms, Molybdäns und Wolframs und Cyclooctatrien-(1.3.5) durchgeführt. In allen Fällen konnte auch Komplexbildung beobachtet werden, es wurden dunkelbraune Hexanlösungen erhalten, die Isolierung von kristallinen Verbindungen gelang jedoch nicht mehr. Kernresonanzmessungen der Lösungen zeigten, daß paramagnetische Komplexe entstanden waren. Die thermische Zersetzlichkeit und die Luftempfindlichkeit nahm von den Wolfram- zu den Chromlösungen hin stark zu.

Im Falle der Chromverbindung wurden die bei der Oxydation der Lösung entstandenen Zersetzungsprodukte gaschromatographisch untersucht. Mit Sicherheit konnte dabei C_8H_{10} -(1.3.5) nachgewiesen werden. Daneben traten aber noch andere Produkte auf; eines davon schien C_8H_{12} -(1.3) zu sein, doch war dessen Identifizierung unsicher. W.FRÖHLICH hatte bei der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit C_8H_{12} -(1.5) in Dibutyläther bei 100°C Ringverengung des Diens sowie Dehydrierung unter Bildung von o-Xylol-chrom-tricarbonyl beobachtet²⁴. Eine analoge Ringverengung hatte in unserem Falle jedoch nicht stattgefunden, denn das Auftreten von o-Xylol in den Zersetzungsprodukten konnte ausgeschlossen werden. Nach den Erfahrungen von A.RECKZIEGEL erscheint es aber nicht abwegig, trotzdem eine allerdings andersgeartete Ringverengung eines Liganden anzunehmen. Der Paramagnetismus zeigt wenigstens, daß keine reinen Olefinkomplexe etwa vom Typ $[\text{C}_8\text{H}_{10}$ -(1.3.5)]₂Me entstanden sein konnten, für die Diamagnetismus zu fordern wäre. Die Tendenz zur Ausbildung reiner Olefinkomplexe scheint bei den Metallen der 6.Nebengruppe kaum ausgeprägt zu sein. Die Metalle versuchen stattdessen, derartigen Strukturen durch die Ausbildung polarer Verbindungen auszuweichen. Von einem solchen Beispiel wird im nächsten Kapitel die Rede sein.

V. Azulenkomplexe

1. Vorbemerkungen

In der Reihe der olefinischen Liganden für Metall- π -Komplexe verdient das Azulen besonderes Interesse, da für das Zentralmetall bei der Verbindungsbildung hier die Wahl besteht, entweder π -Elektronen des Sieben- oder des Fünfringes des kondensierten Systems in Anspruch zu nehmen. Die ersten Komplexe des Azulens wurden von G.WILKINSON und Mitarb. dargestellt⁴⁰; es handelte sich

dabei um gemischte mehrkernige Azulen-metallcarbonyle des Eisens, Mangans und Molybdäns. Erst kürzlich wurde dann aus unserem Arbeitskreis über die Synthese von Azulenium-chrom(0)-cyclopentadienyl auf dem Wege über Cyclopentadienyl-chrom-benzol berichtet ⁴¹. Wir versuchten im Anschluß hieran, nun auch erstmals reine Di-azulen-metallkomplexe des Chroms und Eisens mit Hilfe der Grignardreaktion darzustellen. Sie erwies sich wieder als vorzüglich geeignet.

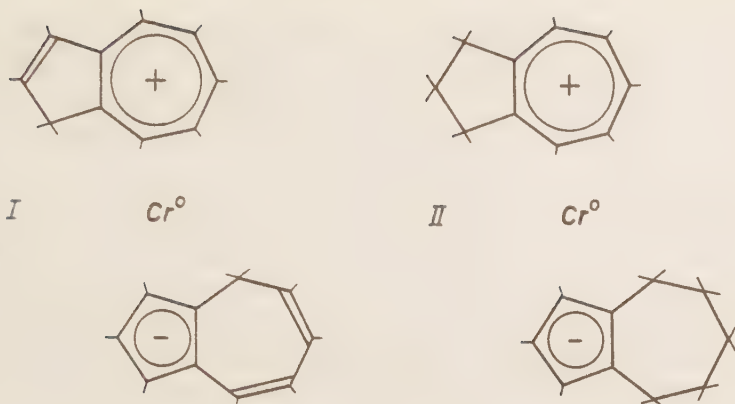
2. Azulenium-chrom(0)-azuleniat

In unserem Arbeitskreise hat sich erstmalig W.SEMMLINGER mit der Darstellung eines Bis-(4.6.8-trimethylazulen)-chrom(0) befaßt. Er setzte Chrom(III)chlorid mit dem Azulenderivat in Gegenwart von AlCl_3 und Aluminium um und erhielt ein komplexes Kation, das sich auch zu einem ungeladenen Komplex reduzieren ließ. Doch konnten keine einheitlichen Produkte isoliert werden ⁴².

Bei der Umsetzung von CrCl_3 in Äther mit überschüssigem i-Propylgrignardreagens in Gegenwart von Azulen unter UV-Bestrahlung erhielten wir eine braune Lösung. Nach Methanolyse und chromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches ließ sich ein dunkelgrüner, kristalliner, diamagnetischer Komplex der Zusammensetzung $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$ isolieren.

Die sehr luftempfindliche Verbindung schmilzt im geschlossenen, N_2 -gefüllten Röhrchen unzersetzt bei $79.5\text{--}81^\circ\text{C}$ und läßt sich bei 75°C im Hochvakuum fast rückstandsfrei sublimieren. Das Dipolmoment, gemessen in Cyclohexan, beträgt 1.18 ± 0.1 Debye ³¹. Der Komplex ist gut löslich in organischen Solvenzien; in CS_2 und Halogenkohlenwasserstoffen erfolgt Zersetzung. Beim Schütteln der Lösungen in Gegenwart von Wasser unter Luftzutritt zerfällt zwar die Verbindung weitgehend, doch wird dabei offenbar in geringer Menge auch noch ein wenig stabiles Kation gebildet, das z.B. als Hexafluorophosphat fällbar ist. Erhitzt man den Komplex unter N_2 auf höhere Temperaturen, so sublimieren blaue Kristalle ab, die gaschromatographisch als Azulen identifiziert wurden.

Folgende Struktur eines Azulenium-chrom(0)-azuleniat (I) erscheint für den Komplex als gesichert:



Den Beweis sehen wir vor allem im PMR- und IR-Spektrum sowie der Hydrierung des $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$. In Gegenwart von Raney-Nickel nimmt die Verbindung in *n*-Hexan 3 Mol H_2 auf, was für das Vorhandensein von 3 nicht an der Komplexbildung beteiligten Doppelbindungen spricht. Das entstandene $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$ vom Fp. 68°C ist blau gefärbt. Dies legt einen Vergleich mit dem hydrierten Azulenium-chrom(0)-cyclopentadienyl, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CrC}_5\text{H}_5$ ⁴¹, nahe.

Im PMR-Spektrum von I, gemessen in Perdeuterobenzol, finden sich 4 Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 1 : 10 : 5 : 2. Dem Signal bei -7.01 ppm folgt eine breite, stark aufgesplattene Bandengruppe im Bereich zwischen -6.61 bis -5.23 ppm. Die Signale bei -7.01 und -6.47 ppm lassen sich den an der π -Komplexbildung nicht beteiligten olefinischen Protonen des Azuleniumliganden zuordnen, die übrigen Signale der Gruppe entsprechen den Protonen des geladenen sowie des ungeladenen Siebenringes der beiden Liganden. Das hydrierte Produkt (II) zeigt dagegen in Cyclohexan anstelle der komplizierten Gruppe nur noch ein breites, wenig aufgesplattenes Signal bei -5.33 ppm (π -gebundener Siebenring). Im wenig aufgesplatteten Signal von I bei -3.68 ppm fallen die vier Methylenprotonen zusammen. Im Bereich bis -2.57 ppm schließt sich ein System von vier Multipletts an, von denen eines teilweise im Methylenignal liegt. Es handelt sich hier um die Protonen am negativen Fünfring des Azuleniatliganden.

Die wichtigsten Absorptionen im bandenreichen IR-Spektrum von I treten bei 3030, 2933, 2865, 1582, 1427, 1391, 1339, 1252, 1124, 1037, 1020, 956, 859, 829, 808, 769, 718, 664, 602, 521, 464, 430, 390 und 372 cm^{-1} auf. Das Spektrum des $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrC}_5\text{H}_5$ zeigt für den Azuleniumliganden im wesentlichen die gleichen Absorptionen. Für die Struktur von Interesse ist vornehmlich die Bande bei

1582 cm^{-1} , deren Lage und Intensität auf das Vorhandensein von zwei konjugierten Doppelbindungen im gespannten System des nicht π -gebundenen, partiell hydrierten Siebenringes des Azuleniatliganden schließen läßt. Im freien Azulen tritt diese Bande bei 1572 cm^{-1} auf, im hydrierten Komplex (II) ist sie dagegen verschwunden.

Das $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$ läßt sich in Gegenwart von Wasser durch Luftoxydation leicht und quantitativ in das gelbe, stabile, als Hexafluorophosphat fällbare Kation $[\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}]^+$ überführen, was wiederum in Übereinstimmung mit den Eigenschaften des $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CrC}_5\text{H}_5$ ⁴¹ steht. Wie z.B. auch das Verhalten des Di-indenyl-eisens, $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ ^{43,44}, beweist, scheinen sich Komplexe mit kondensierten Systemen, bei denen der nicht π -gebundene Ring ungesättigt ist, viel schwerer in ein stabiles Kation überführen zu lassen als solche, bei denen dieser Ring entweder hydriert oder alkylsubstituiert ist.

Die Entstehung der Struktur I legt im übrigen den Gedanken nahe, daß beim Chrom die Tendenz, unpolare reine Olefinkomplexe zu bilden, z.B. gegenüber Eisen wesentlich verringert ist, worauf schon im letzten Abschnitt hingewiesen wurde. Die Bildung des Azuleniatliganden im $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$ kann nur mit einer Hydridanlagerung an das Azulen erklärt werden. Wir sehen hierin einen weiteren gewichtigen Hinweis auf die eingangs diskutierte Ausbildung von Chromhydrid-Zwischenstufen beim Zerfall der im Reaktionsgemisch primär gebildeten Chromtrialkylverbindung.

Setzt man statt Chrom(III)chlorid wieder $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot \text{THF}$ in die Grignardreaktion mit Azulen ein, so lassen sich aus dem methanolysierten Reaktionsgemisch chromatographisch zwei Komplexe heraustrennen. Zu 10 % (bez. auf das Halogenid) entsteht $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrC}_5\text{H}_5$ ⁴¹ und zu 4 % wieder $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$. Wie schon an anderer Stelle bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot \text{THF}$ mit Cyclohexadien-(1,3) in der Grignardreaktion, bei der ein Gemisch von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$ entsteht, beschrieben, wird also auch hier beim Zerfall des intermediär gebildeten $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ -Ätherates teilweise der Cyclopentadienylligand abgespalten.

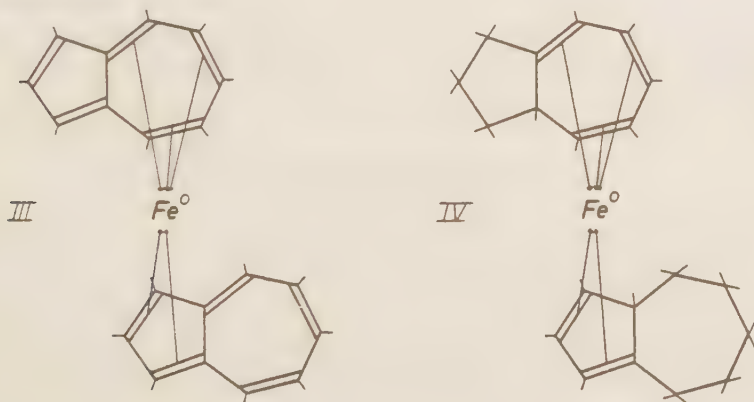
3. Di-azulen-eisen(0)

Gemäß unseren Erfahrungen beim Chrom erwarteten wir auch beim Di-azulen-eisen eine polare Struktur etwa vom Ferrocenotyp. Entgegen dieser Erwartung entstand jedoch ein unpolarer, reiner Olefinkomplex. Nach Umsetzung von wasserfreiem Eisen(III)chlorid mit zwei Mol Azulen in der Grignardreaktion ließ sich nach Methanolyse und sorgfältiger chromatographischer Auftrennung des

Reaktionsgemisches eine braunorange gefärbte, diamagnetische, kristalline Verbindung der Zusammensetzung $\text{FeC}_{20}\text{H}_{16}$ isolieren. Ein Komplex vom Ferrocenotyp hätte der Formel $\text{FeC}_{20}\text{H}_{18}$ entsprechen müssen.

Die Verbindung schmilzt im geschlossenen Röhrchen unter offensichtlicher Zersetzung bei ca. 146°C ; dabei entsteht ein dunkelbraunes, zähes Harz. Der Sublimationspunkt im Hochvakuum beträgt $90-100^{\circ}\text{C}$. Das Dipolmoment konnte mit unseren Mitteln nur annähernd bestimmt werden; der Komplex absorbiert in der Gegend der NaD -Linie, so daß die Messung der Molrefraktion in diesem Bereich nicht möglich war. Aus der Orientierungspolarisation ergibt sich ein maximales Dipolmoment von 1.3 Debye ³¹. Auffallend ist die große Beständigkeit der Verbindung gegenüber Luftsauerstoff. Selbst in der Lösung erfolgt an Luft erst im Laufe von Tagen langsam Zersetzung. Dies steht im Gegensatz zu der großen Oxydationsempfindlichkeit der übrigen im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten reinen Olefinkomplexe des Eisens. Ein Kation konnte nicht gefaßt werden.

Hydrierung, PMR-Spektrum und IR-Spektrum führten zu folgendem Struktur-
bild (III):



In Übereinstimmung mit diesem nimmt der Komplex $\text{FeC}_{20}\text{H}_{16}$ bei der Hydrierung 5 Mol H_2 auf, entsprechend 5 freien Doppelbindungen. Das entstandene gelbe $\text{FeC}_{20}\text{H}_{26}$ (IV) schmilzt im geschlossenen Röhrchen ohne Zersetzung bei $145.5-147^{\circ}\text{C}$ und beginnt sich erst oberhalb von 250°C langsam zu verfärben. Es ist ebenfalls weitgehend luftstabil. Das PMR-Spektrum (gemessen in C_6D_6) von III ist im Gegensatz zu dem von I recht übersichtlich. Die Signale bei -6.12 und -5.66 ppm werden von den Protonen am nicht π -gebundenen Teil der Azulen-

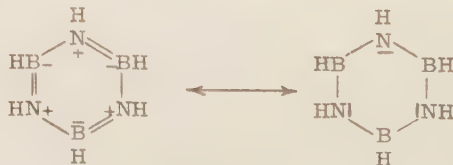
liganden erzeugt; sie sind im Spektrum von IV verschwunden, in dem statt dessen zahlreiche Methylenprotonen-Signale auftreten. Im stark aufgespaltenen, breiten Signal bei -4.06 ppm fallen ein Proton des π -gebundenen Fünfringes und vier Protonen des π -gebundenen Siebenringes zusammen. Je ein Proton am π -gebundenen Fünf- bzw. Siebenring ergeben ein Signal bei ca. -3.26 ppm, das letzte Proton am π -gebundenen Fünfring gibt sich durch ein Signal bei -2.44 ppm zu erkennen. Bei IV fallen die Signale des π -gebundenen Fünfringes teilweise in den Methylenbereich, eines verbleibt außerhalb bei -3.80 ppm. Die fünf Protonen des π -gebundenen Siebenringes liegen hier bei -4.08 ppm. Charakteristisch für den Olefinkomplex mit ungeladenen Liganden ist die starke Verschiebung der Protonensignale am π -gebundenen Teil der Liganden nach höheren Feldern.

Das IR-Spektrum von III zeigt u.a. Banden bei 3030, 2976, 2911, 1733, 1634, 1600, 1425, 1401, 1366, 1259, 1217, 1038, 1032, 935, 889, 866, 827, 803, 785, 766, 747, 707, 668, 626, 578, 524, 508, 470, 446, 438, 403, 351 und 324 cm^{-1} . Auch hier tritt also wieder die relativ intensive Bande für konjugierte Doppelbindungen bei 1600 cm^{-1} auf, die bei IV verschwunden ist.

Am Beispiel des Di-azulen-eisens(0) zeigt sich damit erneut die charakteristisch ausgeprägte Fähigkeit des Eisens zur Bildung von reinen Olefinkomplexen. Vergleicht man den Komplex mit dem unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Azulenium-chrom-azuleniat, so wird deutlich, wie stark sich das Metall strukturbestimmend auswirkt.

VI. Zur Frage der Existenz des Di-borazol-chroms

Im Borazol ⁴⁵ liegt ein dem Benzol isoelektronisches und isostrukturelles System vor, weshalb es auch den Namen "anorganisches Benzol" führt. Die Verwandtschaft zum Benzol äußert sich in einer Reihe von Ähnlichkeiten physikalischer und chemischer Eigenschaften beider Verbindungen. Während jedoch im Benzol unpolare C=C-Bindungen vorliegen und der Ring kaum Additionsreaktionen eingeht, ist Borazol auf Grund der Polarität seiner B-N-Bindungen recht reaktiv.



Beim benzolähnlichen Borazol taucht für den Komplexchemiker sogleich die Frage auf, ob diese Verbindung bzw. ihre Derivate in ähnlicher Weise wie Benzol zur Komplexbildung geeignet sind; ist also ein dem Di-benzol-chrom analoges Di-borazol-chrom existenzfähig

In dieser Hinsicht wurden in unserem Arbeitskreis zahlreiche Versuche durchgeführt, namentlich von H.P.KÖGLER und W.SEMMLINGER ^{42a,42b}, über die hier kurz berichtet sei.

Versuche, mit Hilfe der Aluminiumchlorid-Methode, d.h. dem System $\text{CrCl}_3/\text{Al}/\text{AlCl}_3/\text{Borazol}$, zum Ziele zu kommen, schlugen fehl. Ebenso blieben Umsetzungen von Borazol bzw. N-Trimethylborazol mit den Hexacarbonylen der 6.Nebengruppenelemente erfolglos. Die Untersuchungen richteten sich schließlich auf die Möglichkeit, den Borazolring direkt auf einem Metallkomplex, der schon Teile des Borazols enthielt, zu synthetisieren. Zu diesem Zweck wurde Triammin-chrom-tricarbonyl, $(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_3$ ⁴⁶, unter verschiedenen Bedingungen mit BCl_3 , LiBH_4 und Diboran umgesetzt; im Falle der Reaktion mit BCl_3 entstand zwar B-Trichlor-borazol, doch kein entsprechender Komplex dieser Verbindung.

Wir erhofften uns nun wenigstens von der Grignardreaktion einigen Erfolg. So wurde Chrom(III)chlorid in Gegenwart von Hexamethylborazol mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Äther unter UV-Bestrahlung umgesetzt. Als Resultat derartiger Versuche wurde lediglich Metallabscheidung beobachtet, für die Bildung eines π -Komplexes traten keinerlei Anzeichen auf.

Wie kann man sich das Versagen aller geschilderten Versuche erklären? Die plausibelste Deutung läge darin, daß das Metall im Konkurrenzkampf mit dem Boratom um das freie Elektronenpaar am Stickstoff unterliegt; Bor ist ein sehr starker Acceptor. Offenbar ist die π -Bindung zwischen zwei C-Atomen immer noch der geeignetste Ligand für die π -Komplexbildung bei Übergangsmetallen. Schon bei einfachen Heterocyclen wie Furan, Thiophen, Pyrrol oder Pyridin ist die Tendenz zur π -Komplexbildung stark herabgesetzt.

C. Präparativer Teil

I. Darstellung einiger Ausgangsmaterialien

1. Isopropylbromid ⁴⁷

Man versetzt ein siedendes Gemisch von 360 g i-Propanol und 300 g Tetralin im Laufe von 5 Stdn. mit 600 g Brom, kocht noch $\frac{1}{2}$ Stde. und destilliert bis zu einer Dampftemperatur von 90-100°C. Das Destillat wird mit H₂SO₄ und NaOH gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Rektifizierung ergibt bis zu 450 g i-Propylbromid vom Kp. 58-60°C.

2. Cycloheptadien-(1.3)

In einen 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenturm bringt man unter N₂ 200 ml flüssiges Ammoniak (Kühlung mit Methanol/Trockeneis). Anschließend löst man 3 g (0.4 Mol) Lithium (oder 9.2 g Natrium) im Ammoniak auf. Wenn alles gelöst ist, tropft man unter kräftigem Rühren 18.4 g (0.2 Mol) Cycloheptatrien zu. Nach 20-30 Min. ist alles zugegeben und das Gemisch rot; der Farbumschlag erfolgt plötzlich gegen Ende der Zugabe. Jetzt läßt man bis zur Entfärbung der Lösung Methanol zutropfen und dampft dann den Ammoniak bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird mit 150 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 150 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen der Ätherauszüge mit NaHCO₃-Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet und an einer Kolonne fraktioniert. Der Vorlauf bis 117°C wird verworfen, die Hauptfraktion geht bei 120-121°C über. Ausbeute: 11 g (61 % d.Theorie) Cycloheptadien-(1.3) als farblose Flüssigkeit ($n_D^{20} = 1.497$).

3. Cyclooctatrien-(1.3.5)

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter wird ein Gemisch von 220 g Cyclooctatetraen, 475 ml Äthanol, 72 ml Wasser, 178 g Zinkstaub und 10 ml CuSO₄-Lösung im Wasserbad auf 80°C erwärmt. Im Laufe von 1 Stde. gibt man 14.4 g NaOH in 40proz. Lösung zu. Nach weiterem dreistündigem Erwärmen läßt man erkalten und gießt den Kolbeninhalt auf 500 ml Wasser aus. Die ölige Oberschicht wird abgetrennt und 12 Stdn. über CaCl₂ getrocknet. Nach Zugabe von einigen Tropfen Octylalkohol wird anschließend im Wasserstrahlvakuum unter Kühlung der Vorlage mit Trockeneis destilliert. Bei ca. 37-40°C gehen 110 ml farbloses Destillat über, das nach der gaschromato-

graphischen Untersuchung zu 36 % (1.3.6)- und zu 64 % (1.3.5)-Cyclooctatrien enthält.

In einem 250-ml-Kolben mit Rückflußkühler werden 0.8 g Kalium in 90 ml t-Butanol gelöst. Dazu gibt man 77 ml des Isomerengemisches und erwärmt 2 Stdn. auf 120°C. Nach Abkühlen wird die rote Lösung auf Wasser ausgegossen, die ölige Schicht dreimal mit Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und wie oben im Wasserstrahlvakuum destilliert. Man erhält etwa 60 ml fast reines Cyclooctatrien-(1.3.5).

II. Darstellung der π -Komplexe

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden. Es sollen nur luftfreie und absolutierte Lösungsmittel zur Anwendung kommen.

1. $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

In einen 250-ml-Zweihalskolben mit Stickstoffhahn, Rührmagnet, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil gibt man 5 g (31.6 mMol) wasserfreies, sublimiertes CrCl_3 sowie ein Gemisch von 15 ml Cyclohexadien-(1.3) und 50 ml Äther. Unter Rühren läßt man nun eine Grignardlösung, bereitet aus 7 g (288 mMol) Mg und 31 ml i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 100 ml Äther, im Zeitraum von 20 Min. dazutropfen; das Halogenid geht in Lösung, Gasentwicklung und schwacher Rückfluß treten auf. Anschließend bestrahlt man unter gutem Rühren 10 Stdn. mit dem UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe (Quarzlampen Ges. Hanau, Typ Q 81), die in etwa 2 cm Entfernung von der Kolbenwand angebracht ist.

Die Methanolyse wird in einem 1-l-Dreihalskolben mit N_2 -Hahn, Tropftrichter, KPG-Rührer und Hg-Rückschlagventil mit einem Gemisch von 100 ml Methanol und 100 ml Äther, in das man die braune Reaktionslösung bei -50°C unter heftigem Rühren langsam einlaufen läßt, durchgeführt. Nach Aufwärmen und Filtration über eine mit Glaswolle überschichtete G3-Fritte werden Äther und überschüssiges Methanol zuerst im Wasserstrahlvakuum und schließlich im Hochvakuum unter gelindem Erwärmen mit einem Fön möglichst vollständig abgezogen; aus dem Rückstand löst man den Komplex mit Hexan heraus.

Die Hexanlösung wird mit Wasser unterschichtet und unter Luftzutritt im Scheidetrichter bis zur Entfärbung geschüttelt. Die gelbe wäßrige Schicht wird abgetrennt und ihrerseits mit Hexan überschichtet. Unter N_2 gibt man festes KOH und Natriumdithionit zu und schüttelt, bis die wäßrige Phase wieder weitgehend ent-

färbt ist. Die braune Hexanphase wird eingedampft und der abgeschiedene Komplex im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 1.34 g (6.45 mMol) entspr. 20.4 % bezogen auf CrCl_3 .

$\text{CrC}_{12}\text{H}_{12}$ (208.23)

Ber.	C	69.20 %;	H	5.77 %.
Gef.	C	68.71 %;	H	5.68 %.

2. $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_6\text{H}_6$ -(1.3)

In einen 500-ml-Dreihalskolben mit N_2 -Hahn, Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil gibt man 6 g (37 mMol) wasserfreies FeCl_3 und kühlt auf -50°C ab. Durch den Tropftrichter läßt man eine auf -50°C gekühlte Lösung von 60 ml Cyclohexadien-(1.3) in 150 ml Äther unter Rühren in das Kolbeninnere einlaufen, wobei das Eisenhalogenid in Lösung geht. Nun wird eine Grignardlösung, bereitet aus 10 g (412 mMol) Mg und 43 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 120 ml Äther, im Zeitraum von 5 Min. zugetropft. Man entfernt das Kühlbad und läßt den Kolben sich auf Raumtemperatur erwärmen. In der gleichen Weise, wie unter 1. angegeben, wird nun 7-8 Stdn. lang mit UV-Licht bestrahlt und nach Stehen über Nacht die Methanolyse vorgenommen.

Die schließlich erhaltene Hexanlösung wird am Wasserstrahlvakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt (ca. 30 ml) und der Komplex durch langsames Abkühlen auf -78°C zur Abscheidung gebracht. Die Reinigung erfolgt am vorteilhaftesten durch Rekristallisation aus Hexan unter Tiefkühlung. Ausbeute: 2.5-3.0 g entspr. 32-38.5 % der Theorie.

$\text{FeC}_{12}\text{H}_{14}$ (214.08)

Ber.	Fe	26.09 %;	C	67.27 %;	H	6.59 %.
Gef.	Fe	25.90 %;	C	67.31 %;	H	6.52 %.
Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 220.						

3. $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_6\text{H}_6$ -(1.3)

Die Vorschrift folgt der unter 1. angegebenen mit dem Unterschied, daß nach Zugabe der Grignardlösung zuerst 20 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht und dann 40 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt wird. Eingesetzt werden 6.0 g (28.9 mMol) feinstgepulvertes, wasserfreies RuCl_3 (Fa. Degussa, Hanau-Main) und 20 ml Cyclohexadien-(1.3) in 60 ml Äther. Die Grignardlösung wird bereitet aus 7.0 g (288 mMol) Mg und 31 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 100 ml Äther. Die nach Aufarbeitung

schließlich erhaltene Hexanlösung filtriert man über Al_2O_3 ("Woelm", Akt.-Stufe I) und chromatographiert nach Einengen auf wenige ml an Al_2O_3 (4 % H_2O) unter Verwendung einer 75 cm langen und 1.5 cm weiten Säule. Die orangebraune Zone wird mit Hexan eluiert, das Eluat auf 10-15 ml eingengt und der Komplex durch Tiefkühlung auskristallisiert. Man saugt unter Kühlung ab, trocknet im Hochvakuum und sublimiert bei 50-60°C i.Hochvak. Ausbeute: 1.4 g (18 %, bezogen auf RuCl_3).

$\text{RuC}_{12}\text{H}_{14}$ (259.3)

Ber.	Ru	38.99 %;	C	55.57 %;	H	5.44 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Gef.	Ru	39.60 %;	C	55.44 %;	H	5.38 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol: 262.

4. $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsC}_6\text{H}_6$ -(1.3)

Die Darstellung erfolgt weitgehend nach 1. aus 10.0 g (33.7 mMol) OsCl_3 (Fa. Degussa, Hanau-Main) und 20 ml C_6H_6 -(1.3) in 60 ml Äther. Bestrahlungszeit: 24 Stdn.

Nach Auskristallisieren des Komplexes aus der nach 3. chromatographierten, eingengten Hexanlösung durch Tiefkühlung lassen sich aus der Mutterlauge noch weitere Kristalle gewinnen. Hierzu dampft man die Lösung im Hochvak. in einem am unteren Ende flach erweiterten Sublimationsgefäß, in dessen Erweiterung ein Kühlfinger taucht, ein und erwärmt den öligen Rückstand auf 80°C. An dem mit Methanol/Trockeneis auf -5 bis 0°C gehaltenen Kühlfinger kondensiert ein farbloses Öl, das mit wenig Hexan in ein Schlenkrohr gespült wird. Man wiederholt diese Operation so lange, bis etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 ml Öl abkondensiert ist. Aus der auf wenige ml eingengten Hexanlösung kristallisiert der Komplex bei Kühlung aus. Zur weiteren Reinigung wird mehrere Male aus Hexan unter Tiefkühlung umgelöst. Ausbeute: 20-30 mg (0.17-0.25 %, bezogen auf OsCl_3).

$\text{OsC}_{12}\text{H}_{14}$ (348.4)

Ber.	Os	54.59 %;	C	41.36 %;	H	4.05 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Gef.	Os	54.80 %;	C	41.90 %;	H	3.50 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol: 360.

5. $C_7H_5CrC_5H_5$

Durchführung der Reaktion und Methanolyse analog 1. Eingesetzt werden 5 g (18.8 mMol) $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ ²⁹ und 20 ml Cycloheptatrien in 80 ml Äther. Grignardlösung: 5 g (206 mMol) Mg und 21 ml i- C_3H_7Br in 80 ml Äther. Bestrahlungszeit: 15 Stdn. Die nach Aufarbeitung erhaltene Hexanlösung wird über eine 10 cm hohe Schicht von Al_2O_3 filtriert, auf ca. 30 ml eingeengt und langsam auf $-78^{\circ}C$ abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden unter Kühlung abfiltriert; aus der Mutterlauge lassen sich nach Einengen weitere Kristalle gewinnen. Gesamtausbeute: 2.7 g (12.9 mMol), entsprechend 68.6 % d.Theorie, bezogen auf $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$. Zur Reinigung wird nochmals aus Hexan unter Tiefkühlung rekristallisiert.

$CrC_{12}H_{13}$ (209.23)

Ber.	Cr	24.86 %;	C	68.88 %;	H	6.26 %.
Gef.	Cr	24.63 %;	C	68.52 %;	H	6.26 %.
Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 213.						

6. $[C_7H_7CrC_5H_5]PF_6$

100 mg (0.48 mMol) $C_7H_5CrC_5H_5$ werden in einem Schlenkrohr in 20 ml Hexan gelöst, mit einer Spatelspitze Platinmohr versetzt und etwa 2 Min. geschüttelt, bis die anfangs braune Lösung tiefblau ist. Am Platin beobachtet man dabei H_2 -Entwicklung. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wird die Oxydation des entstandenen ungeladenen $C_7H_7CrC_5H_5$ zum Kation durch Schütteln der Hexanlösung in Gegenwart von Wasser unter Luftzutritt durchgeführt. Die gelbe wäßrige Phase wird abgetrennt und nach Filtration mit NH_4PF_6 -Lösung versetzt. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Trocknen aus Aceton-Äther umgefällt. Ausbeute: 139 mg (0.39 mMol), entspr. 82 % d.Theorie.

$CrC_{12}H_{12}PF_6$ (353.2)

Ber.	C	40.81 %;	H	3.42 %.
Gef.	C	41.33 %;	H	3.46 %.

7. $C_7H_5FeC_7H_{10}$ -(1.3)

Durchführung der Reaktion analog 2. Eingesetzt werden 6 g (37 mMol) wasserfreies $FeCl_3$, 15 ml Cycloheptatrien und 15 ml Cycloheptadien-(1.3) in 120 ml Äther. Grignardlösung: 7 g (288 mMol) Mg und 31 ml i- C_3H_7Br in 100 ml Äther. Bestrahlungszeit: 8 Stdn.

Die nach methanoltyischer Aufarbeitung erhaltene Hexanlösung wird über Al_2O_3 filtriert und gemäß 2. chromatographiert. Die ersten ml des Eluates werden verworfen, aus der Hauptfraktion scheiden sich nach Einengen bei -78°C die gesuchten Kristalle aus und werden nochmals aus Hexan rekristallisiert.

Ausbeute: 2.8 g (11.5 mMol), entspr. 31 % d.Theorie.

$\text{FeC}_{14}\text{H}_{18}$ (242.13)

Ber.	Fe	23.07 %;	C	69.44 %;	H	7.49 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Gef.	Fe	22.82 %;	C	69.45 %;	H	7.71 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 248.

8. C_8H_{10} -(1.3.5)-Fe- C_8H_{12} -(1.5)

Durchführung der Reaktion analog 2. Es werden 6 g (37 mMol) wasserfreies FeCl_3 , 15 ml Cyclooctatrien-(1.3.5) und 15 ml Cyclooctadien-(1.5) in 120 ml Äther eingesetzt. Grignardlösung: 10 g (412 mMol) Mg und 43 ml i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 120 ml Äther. Bestrahlungszeit: 8 Stdn. Bei der Aufarbeitung verfährt man genau wie unter 7. beschrieben. Ausbeute: 1.3 g (4.8 mMol), entspr. 13 % d.Theorie.

$\text{FeC}_{16}\text{H}_{22}$ (270.19)

Ber.	Fe	20.67 %;	C	71.12 %;	H	8.21 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Gef.	Fe	20.80 %;	C	70.85 %;	H	8.38 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 267.

9. C_8H_{10} -(1.3.5)-Ru- C_8H_{12} -(1.5)

Die Vorschrift ist analog der unter 3. angegebenen; als Olefin werden 15 ml Cyclooctatrien-(1.3.5) und 15 ml Cyclooctadien-(1.5) eingesetzt. Der Komplex wird unter Tiefkühlung aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 600 mg (2.08 mMol), entspr. 6 % d.Theorie.

$\text{RuC}_{16}\text{H}_{22}$ (315.4)

Ber.	Ru	32.05 %;	C	60.92 %;	H	7.03 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Gef.	Ru	32.10 %;	C	60.72 %;	H	7.34 %.
------	----	----------	---	----------	---	---------

Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol: 327.

10. C₈H₁₀-(1.3.5)CrC₅H₅

Die Vorschrift ist analog der unter 5. angegebenen. Als Olefin werden 20 ml Cyclooctatrien-(1.3.5) eingesetzt. Ausbeute: 2.8 g (12.55 mMol), entspr. 66.7 % d. Theorie.

CrC₁₃H₁₅ (223.26)

Ber.	Cr	23.29 %;	C	69.93 %;	H	6.77 %.
Gef.	Cr	23.26 %;	C	69.45 %;	H	6.71 %.
Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 214.						

11. Azulenium-chrom(0)-azuleniat

Die Reaktion wird, wie unter 1. angegeben, durchgeführt. Eingesetzt werden 4.0 g (25.4 mMol) wasserfreies CrCl₃ und 6.5 g (50.7 mMol) Azulen in 50 ml Äther. Grignardlösung: 5 g (206 mMol) Mg und 21 ml i-C₃H₇Br in 80 ml Äther. Bestrahlungszeit: 15 Stdn.

Die nach Methanolyse erhaltene eingeengte Hexanlösung wird an Al₂O₃ ("Woelm"; Akt.-Stufe III) unter Verwendung einer ca. 1m langen Säule chromatographiert, als Eluierungsmittel dient ebenfalls Hexan. Voraus wandert eine blaue Zone, die nicht umgesetztes Azulen enthält. Es folgt in einigem Abstand eine hellgrüne Zone, die in eine dunkelgrüne übergeht, welch letztere aufgefangen wird. Aus den im oberen Teil der Säule zurückbleibenden, nur sehr langsam wandernden Zonen konnten keine definierten Verbindungen isoliert werden. Man engt das dunkelgrüne Eluat auf ca. 20 ml ein und kühlt langsam auf -78°C ab. Die ausgefallenen Kristalle werden unter Kühlung abfiltriert und nochmals aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 400 mg (1.29 mMol), entspr. 5.1 % d. Theorie.

CrC₂₀H₁₈ (310.35)

Ber.	Cr	16.76 %;	C	77.39 %;	H	5.85 %.
Gef.	Cr	16.98 %;	C	77.30 %;	H	6.00 %.
Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 304.						

12. Hydrierung des CrC₂₀H₁₈

In einem 100-ml-Kolben mit N₂-Ansatz und Hahnaufsatz werden 150 mg (0.483 mMol) CrC₂₀H₁₈ in ca. 30 ml Hexan gelöst und mit etwas Raney-Nickel versetzt. Nach Anschluß einer Wasserstoffbürette schüttelt man den Kolben auf der Maschine, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Der H₂-Verbrauch betrug 32.8 ml

(Normalbedingungen) bei einem theoretischen Bedarf von 32.5 ml. Die entstandene tiefblaue Lösung wird über Al_2O_3 filtriert, eingengt und langsam auf -78°C gekühlt. Man saugt die dunkelblauen Kristalle unter Kühlung ab und rekristallisiert aus Hexan unter Tiefkühlung. Ausbeute: 117 mg (0.369 mMol), entspr. 76.5 % d.Theorie.

$\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$ (316.40)

Ber. Cr 16.44 %; C 75.91 %; H 7.65 %.

Gef. Cr 16.42 %; C 76.10 %; H 7.90 %.

Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol: 305.

13. $[\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}]\text{PF}_6$

Eine Probe des blauen $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$ wird in Hexan gelöst, mit Wasser unterschichtet und unter Luftzutritt geschüttelt. In dem Maße, wie sich die Hexanschicht entfärbt, nimmt die wäßrige Schicht eine intensiv gelbe Farbe an. Das Kation fällt man anschließend mit NH_4PF_6 -Lösung quantitativ aus. Der Niederschlag kann durch Umfällen aus Aceton-Äther oder durch Umkristallisation aus siedendem Äthanol gereinigt werden.

Ber. Cr 11.27 %; C 52.06 %; H 5.24 %.

Gef. Cr 10.79 %; C 51.80 %; H 5.50 %.

14. $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2$

Die Vorschrift folgt bis einschließlich der Methanolyse der unter 2. angegebenen. Eingesetzt werden 6 g (37.3 mMol) wasserfreies FeCl_3 und 9 g (70 mMol) Azulen in 100 ml Äther; die Grignardlösung bereitet man aus 7 g (288 mMol) Mg und 31 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 100 ml Äther.

Den nach dem Abziehen des Lösungsmittels nach der Methanolyse erhaltenen Rückstand digeriert man mit Benzol, filtriert die Lösung über Al_2O_3 , engt auf 5 ml ein und verdünnt mit Hexan auf das Doppelte. Nun wird über eine 1m lange Säule an Al_2O_3 ("Woelm"; Akt.-Stufe III) chromatographiert mit Hexan als Eluierungsmittel. Es erscheint zuerst eine schwach gelbe Zone, dann eine bläulichige, eine schwächer und schließlich eine stärker orange gefärbte Zone. Letztere wird nach Auffangen eingengt und nochmals chromatographiert, wobei man den Vorlauf verwirft. Der Komplex läßt sich aus dem Eluat wieder durch Tiefkühlung isolieren und wird nochmals umkristallisiert. Ausbeute: 700 mg (2.23 mMol), entspr. 6 % d.Theorie.

$\text{FeC}_{20}\text{H}_{16}$ (312.18)

Ber. Fe 17.89 %; C 76.94 %; H 5.17 %.

Gef. Fe 17.88 %; C 76.86 %; H 5.12 %.

Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol: 319.

15. Hydrierung des $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2$

100 mg (0.32 mMol) $\text{FeC}_{20}\text{H}_{16}$ werden in 50 ml Hexan gelöst und gemäß 12. hydriert. Die H_2 -Aufnahme beträgt 37.2 ml (Theorie: 35.9 ml). Die ersten 3 Mol werden ziemlich schnell, die letzten beiden nur sehr langsam aufgenommen. Aus der erhaltenen gelben, über Al_2O_3 filtrierten Lösung kristallisiert man den Komplex nach Einengen unter Tiefkühlung aus. Die Reinigung erfolgt wiederum durch Rekristallisation aus Hexan. Ausbeute: 89 mg (0.276 mMol), entspr. 86 % d.Theorie.

$\text{FeC}_{20}\text{H}_{26}$ (322.26)

Ber. Fe 17.33 %; C 74.54 %; H 8.13 %.

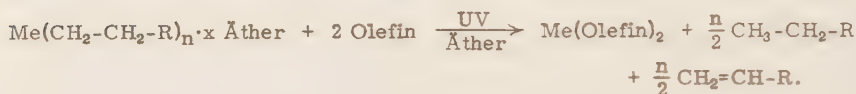
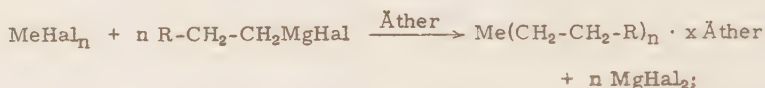
Gef. Fe 17.26 %; C 74.49 %; H 7.90 %.

16. Spektren

Sämtliche IR-Spektren wurden in Nujol- bzw. Hostaflon-Aufschlammung mit Hilfe eines PERKIN-ELMER-Spektrometers Modell 21 aufgenommen unter Verwendung von NaCl- und CsBr-Optik. Der Aufnahme der PMR-Spektren diente das Modell A60 der Firma VARIAN.

D. Zusammenfassung

Unter Anwendung des Systems Metallhalogenid/Alkylgrignard-Reagens/Olefin/Diäthyläther wurde ein präparatives Verfahren ausgearbeitet, das die Darstellung einer großen Anzahl neuer Metall- π -Komplexe von Elementen der 6. und 8. Nebengruppe des Periodensystems gestattete. Die Synthese verläuft angenähert nach folgendem Reaktionsschema:



Einflüsse verschiedener Parameter auf den Reaktionsverlauf wurden untersucht und daraus Vorschläge für den Mechanismus abgeleitet. Der Primärschritt besteht in der Bildung einer unbeständigen σ -Metallalkyl-Verbindung, die durch koordinativ gebundene Äthermoleküle nur ungenügend stabilisiert ist und einem Zerfall unterliegt. Diese Zersetzung ist ionischer Natur und läuft unter Beteiligung des Lösungsmittels sowie überschüssiger Grignardverbindung ab; die Alkylreste werden in Form von Alkanen und Alkenen abgespalten. Dabei entstehen koordinativ ungesättigte, hochreaktive Zwischenstufen niederer Oxydationszahl, die teilweise Hydridcharakter tragen und in ihre Koordinationslücken Olefinmoleküle aufnehmen können. Eine gegebenenfalls ablaufende Dehydrierung oder Hydridanlagerung an die olefinischen Liganden führt schließlich zu π -Komplexen, in denen das ungeladene Zentralmetall eine zumindest angenäherte Edelgaskonfiguration erhält. Die besten Ausbeuten ergeben sich bei Verwendung von *i*-Propylgrignard-Reagens; Ausbeutesteigerung kann ferner durch Bestrahlung mit UV-Licht erzielt werden.

Die präparativen Arbeiten nahmen ihren Ausgang von einer auf diesem Verfahren begründeten neuen Di-benzol-chrom-Synthese. Ausgehend von Cyclohexadien-(1.3) als Olefin konnten weiterhin kristalline, sublimierbare, diamagnetische Benzolcyclohexadien-(1.3)-metall-Verbindungen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MeC}_6\text{H}_5$, des Eisens, Rutheniums und Osmiums dargestellt werden, deren Eigenschaften in charakteristischer Weise vom Eisen- zum Osmiumkomplex hin variieren; so werden die Verbindungen z.B. thermisch und gegenüber oxydativen Angriffen zunehmend stabiler.

Im orangefarbenen $C_6H_6FeC_6H_6$ liegt der erste Komplex des Eisens mit Benzol als π -gebundenem Liganden vor.

Die Umsetzung von $FeCl_3$ mit einem Gemisch von Cycloheptatrien-(1.3.5) und Cycloheptadien-(1.3) in der Grignardreaktion führte zu braunem, luftempfindlichem, diamagnetischem Cycloheptatrien-eisen(0)-cycloheptadien-(1.3), $C_7H_8FeC_7H_{10}$. In entsprechender Weise konnten durch Kombination eines Diens und eines Triens am Zentralmetall auch die Cyclooctatrien-(1.3.5)-metall(0)-cyclooctadien-(1.5)-Komplexe des Eisens und Rutheniums dargestellt werden; die Bildung der Osmiumverbindung konnte wahrscheinlich gemacht werden. Auch das Azulen, in dessen kondensierten Ringen bereits eine Dien-Trien-Kombination vorliegt, wurde mit Eisen erfolgreich umgesetzt unter Bildung des braunen, diamagnetischen Di-azulen-eisens(0), $Fe(C_{10}H_8)_2$, das erstaunlicherweise im Gegensatz zu den vorher erwähnten Eisenolefin-Komplexen eine beachtliche Stabilität aufweist. Hydrierung der an der π -Komplexbindung der Liganden nicht beteiligten Doppelbindungen führte zum gelben, noch stabileren $FeC_{20}H_{26}$. Neben einigen schon früher synthetisierten Verbindungen des Nickels liegen hier die ersten Beispiele für Metall- π -Komplexe vor, bei denen ausschließlich olefinische Liganden an das Zentralmetall gebunden sind. Dadurch ergeben sich weitere Hinweise darauf, daß auch cyclische Oligoolefine zur Rückbindung, d.h. der Aufnahme von d-Elektronen des Zentralmetalls in unbesetzte Orbitale des Liganden, in beträchtlichem Maße befähigt sein müssen.

Bei Metallen der 6. Übergangsgruppe blieben Versuche zur Darstellung reiner Olefinkomplexe erfolglos, hier ist offenbar die Tendenz zur Ausbildung polarer Strukturen stärker ausgeprägt. Eine derartige Verbindung liegt im ebenfalls synthetisierten dunkelgrünen, diamagnetischen Azulenium-chrom(0)-azuleniat, $CrC_{20}H_{18}$, vor. Auch hier konnten die freien, nicht komplex gebundenen Doppelbindungen hydriert werden; es wurde blaues $CrC_{20}H_{24}$ erhalten, das sich glatt zum gelben, mit großen Anionen fällbaren Kation oxydieren ließ.

Die Arbeiten wurden ergänzt durch Untersuchungen am $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$, das sich ebenfalls erfolgreich im Rahmen der Grignardreaktion umsetzen läßt. Mit Cycloheptatrien als Olefin entstand in guter Ausbeute braunes, paramagnetisches Cycloheptatrien-chrom(I)-cyclopentadienyl, $C_7H_8CrC_5H_6$, das sich mit Platinmohr sehr leicht zum schon länger bekannten blauen, diamagnetischen Tropylium-chrom(0)-cyclopentadienyl, $C_7H_7CrC_5H_5$, dehydrieren ließ. Die Umsetzung mit Cyclooctatrien-(1.3.5) führte in gleichfalls günstiger Ausbeute zum braunen, paramagnetischen Cyclooctatrien-(1.3.5)-chrom(I)-cyclopentadienyl, $C_8H_{10}CrC_5H_5$.

Die Umsetzung des $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ mit Azulen in der Grignardreaktion ergab ein Gemisch von Azulenium-chrom(0)-azuleniat und bereits früher dargestelltem Azulenium-chrom(0)-cyclopentadienyl.

Alle dargestellten Verbindungen wurden in ihren Eigenschaften charakterisiert und die IR- und PMR-Spektren diskutiert. Für die Strukturaufklärung einer Reihe von Komplexen wurde die gaschromatographische Untersuchung ihrer Zersetzungsprodukte herangezogen. Es handelt sich in allen Fällen um π -Komplexe mit "sandwich"-Struktur.

Schließlich sind noch bisher erfolglos gebliebene Versuche zur Darstellung des Di-borazol-chroms(0) angeführt.

Die geschilderte Methode hat einen neuen, allgemein gangbaren Weg in die Chemie der Metall- π -Komplexe erschlossen. Die Synthesen der angeführten Verbindungen stellen sicher nur einen kleinen Ausschnitt aus der Skala der präparativen Möglichkeiten dar, die die Grignardreaktion beinhaltet. Es ist zu erwarten, daß ihre Anwendung auf andere Übergangsmetallhalogenide, Cyclopentadienylhalogenide, Carbonylhalogenide u.a. sowie weitere Liganden noch eine große Reihe von Erfolgen mit sich bringen wird.

E. Literaturverzeichnis

- 1) W.C.ZEISE, Pogg.Annalen 9, 632 (1827).
- 2) M.J.S.DEWAR, Bull.Soc.chim.France 18, C79 (1951).
- 3a) S.A.MILLER, J.A.TEBBOTH u. J.F.TREMAINE, J.Chem.Soc. 1952, 632.
b) T.J.KEALY u. P.L.PAUSON, Nature 168, 1039 (1951)
- 4a) Vgl. Literaturzusammenfassung: H.H.ZEISS, in Zeiss: "Organometallic Chemistry", Amer.Chem.Soc. Monograph No. 147, S.399 ff, Reinhold Publ. Corp., New York 1960.
b) E.O.FISCHER u. W.HAFNER, Z.Naturforschg. 10b, 665 (1955).
- 5) G.WILKE, Angew.Chem. 75, 10 (1963).
- 6) G.N.SCHRAUZER, J.Am.chem.Soc. 81, 5310 (1959).
- 7) P.KUZEL, Dissert. Univ. München 1962.
- 8) H.H.ZEISS u. W.HERWIG, J.Amer.chem.Soc. 81, 4798 (1959).
- 9) J.MÜLLER, Diplomarbeit Univ. München 1962.
- 10) F.HEIN u. R.WEISS, Naturwiss. 46, 321 (1959).
- 11) F.HEIN u. E.BRINK, Monatsberichte d.Dt.Akad.d.Wissensch. Berlin Band 4, 209 (1962).
- 12) F.HEIN u. B.HEYN, ebenda, Band 4, 209, 223 (1962).
- 13) M.L.H.GREEN u. P.L.I.NAGY, J.Amer.chem.Soc. 84, 1310 (1962).
- 14) M.COUSINS u. M.L.H.GREEN, J.Chem.Soc. 1963, 889.
- 15) Vgl. die Übersicht: "Transition Metal Alkyls and Aryls" von G.E.COATES u. F.GLOCKLING in "Organometallic Chemistry", ACS Monograph No. 147, Herausgeber H.H.Zeiss, Reinhold Publ. Corp., New York 1960.
- 16) Nach Messungen von H.H.LINDNER.
- 17) D.JONES, L.PRATT u. G.WILKINSON, J.Chem.Soc. 1962, 4458.
- 18) B.F.HALLAM u. P.L.PAUSON, J.Chem.Soc. 1958, 642.
- 19) E.O.FISCHER u. H.O.STAHL, Chem.Ber. 89, 1805 (1956).
- 20) E.O.FISCHER, F.SCHERER u. H.O.STAHL, Chem.Ber. 93, 2065 (1960).
- 21) G.WINKHAUS u. G.WILKINSON, Chem. and Ind. 1960, 1083.
- 22) R.B.KING, P.M.TREICHEL u. F.G.A.STONE, J.Amer.chem.Soc. 83, 3593 (1961).
- 23) E.O.FISCHER u. M.HERBERHOLD, Z.Naturforschg. 16b, 841 (1961).
- 24) W.FRÖHLICH, Dissert. Univ. München 1961.
- 25) E.W.ABEL, M.A.BENNET, R.BURTON u. G.WILKINSON, J.Chem.Soc. 1958, 4559.
- 26) H.J.DAUBEN jr. u. L.R.HONNEN, J.Amer.chem.Soc. 80, 5570 (1958).
- 27) R.BURTON, L.PRATT u. G.WILKINSON, J.Chem.Soc. 1961, 594.

- 28) A.RECKZIEGEL, Dissert. Univ. München 1962.
- 29) E.O.FISCHER u. K.ULM, Z.anorg.allg.Chem. 319, 253 (1963).
- 30) Gemessen von K.SCHWARZHANS mit Hilfe der Kernresonanzmethode.
- 31) Nach Messungen von G.HUTTNER.
- 32) E.O.FISCHER u. S.BREITSCHAFT, Angew.Chem. 75, 94 (1963).
- 33) W.RELLENSMANN, Dissert. Univ. Marburg 1961.
- 34a) T.A.MANUEL u. F.G.A.STONE, Proc.Chem.Soc. 1959, 90.
 - b) M.D.RAUSCH u. G.N.SCHRAUZER, Chem. and Ind. 1959, 957.
 - c) A.NAKAMURA u. N.HAGIHARA, Bull.Chem.Soc. Japan 32, 881 (1959).
- 35) A.DAVISON, W.McFARLANE, L.PRATT u. G.WILKINSON, Chem. and Ind. 1961, 553.
- 36) G.N.SCHRAUZER, J.Amer.chem.Soc. 83, 2966 (1961).
- 37) W.SANNE u. O.SCHLICHTING, Angew.Chem. 75, 156 (1963).
- 37a) Nach einer Laborvorschrift der BASF.
- 38) E.O.FISCHER u. C.PALM, Z.Naturforschg. 14b, 347 (1959).
- 38a) E.O.FISCHER, C.PALM u. H.P.FRITZ, Chem.Ber. 92, 2645 (1959).
- 39) V.S.ARMSTRONG u. C.K.PRATT, J.Chem.Soc. 1962, 3770.
- 40) R.BURTON, L.PRATT u. G.WILKINSON, J.Chem.Soc. 1963, 4290.
- 41) E.O.FISCHER u. S.BREITSCHAFT, Chem.Ber. 96, 2451 (1963).
- 42a) W.SEMMLINGER, Dissert. TH München 1962.
 - b) H.P.KÖGLER; unveröffentlichte Untersuchungen.
- 43) E.O.FISCHER u. D.SEUS, Z.Naturforschg. 8b, 694 (1953).
- 44) D.L.PAUSON u. G.WILKINSON, J.Amer.chem.Soc. 76, 2024 (1954).
- 45) E.WIBERG, Naturwiss. 35, 182, 212 (1948).
- 46) W.HIEBER, W.ABECK u. H.K.PLATZER, Z.anorg.allg.Chem. 280, 252 (1955).
- 47) F.KLAGES, G.NOBER, F.KIRCHER u. M.BOCK, Liebigs Ann.d.Chem. 547, 33 (1941).

Lebenslauf

Als Sohn des Offiziers Klaus Müller und seiner Ehefrau Gudrun, geb. Ziemendorff, wurde ich, Jörn Müller, am 16. April 1936 in Küstrin/Brandenburg geboren. Die Volksschule besuchte ich ab 1942 in Küstrin, Oberstdorf und Celle, bis ich dort im Frühjahr 1947 in das humanistische Gymnasium Ernestinum eintrat. Drei Jahre später wechselte ich auf die Ohm-Oberrealschule in Erlangen über. Im März 1956 legte ich auf der Freiherr vom Stein Schule in Berlin-Spandau die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester 1956 begann ich auf der Technischen Universität Berlin das Studium der Chemie, das ich nach zwei Semestern an der Universität München fortsetzte. Dort legte ich im Juni 1959 die Diplom-Vorprüfung ab und bestand im April 1961 die Diplom-Hauptprüfung. In der Zeit von Mai 1961 bis Januar 1962 fertigte ich unter Anleitung von Prof. Dr. E.O. Fischer am Institut für Anorganische Chemie der Universität München die Diplomarbeit an und anschließend bis Dezember 1963 im selben Arbeitskreis die vorliegende Dissertation.

